

**Quantitative Untersuchungen über die  
Eigenassoziation von Barbitursäurederivaten  
in Lösung und die Komplexbildung  
mit einem Lösungsvermittler**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Dieter Beer**

aus Pforzheim

1969

Druck:  
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT  
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.  
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE  
1 Berlin 33, Garystr. 45

# **Quantitative Untersuchungen über die Eigenassoziation von Barbitursäurederivaten in Lösung und die Komplexbildung mit einem Lösungsvermittler**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Dieter Beer**

aus Pforzheim

1. Referent: Prof. Dr. H. Loth

2. Referent: Prof. Dr. K.J. Vetter



Letzter Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1969

Tag der Promotion: 21. MRZ 1969

Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548620\\_0048](https://archive.org/details/IA41548620_0048)

Die vorliegende Arbeit wurde am Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Helmut Loth, auf dessen Anregung das Thema zurückgeht, möchte ich herzlich danken für zahlreiche, wertvolle Diskussionen und sein stetiges förderndes Interesse, das er mir entgegenbrachte.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie an der Freien Universität Berlin für die Übernahme des 2. Referates.



## Inhaltsverzeichnis:

|                                                                                               | <u>Seite</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| A.        Einleitung und Problemstellung                                                      | 11           |
| B.        Experimentelle Untersuchungen über die<br>Eigenassoziation der Barbitursäuren       | 14           |
| B.1       Molekulargewichtsbestimmungen                                                       | 14           |
| B.1.1     Auswertungsmethodik                                                                 | 16           |
| B.1.2     Auswertung der Meßergebnisse des<br>Systems Cyclobarbital/ $\text{CHCl}_3$          | 20           |
| B.1.3     Auswertung der Meßergebnisse des<br>Systems 1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$      | 25           |
| B.2       Untersuchungen im Ultraroten                                                        | 27           |
| B.2.1     Nachweis von H-Brücken mit Hilfe<br>der UR-Spektroskopie                            | 27           |
| B.2.2     Untersuchungen des Systems<br>Cyclobarbital/ $\text{CHCl}_3$                        | 31           |
| B.2.2.1   UR-Spektren des Cyclobarbitals im<br>Grundschwingungsbereich                        | 31           |
| B.2.2.2   Quantitative Untersuchungen                                                         | 34           |
| B.2.3     Untersuchung des Systems<br>1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$                      | 48           |
| B.2.3.1   Spektren im Grundschwingungsbereich                                                 | 48           |
| B.2.3.2   Quantitative Untersuchungen                                                         | 50           |
| B.3       Untersuchungen mit Hilfe der<br>NMR-Spektroskopie                                   | 56           |
| B.3.1     Allgemeine Zusammenhänge zwischen<br>Resonanzfrequenz und Acidität eines<br>Protons | 56           |

|         | <u>Seite</u>                                                                         |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| B.3.2   | Untersuchungen am System<br>1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$ 58                    |
| B.3.2.1 | Auswertung der Meßergebnisse 59                                                      |
| B.3.3   | Untersuchungen am System<br>Cyclobarbital/ $\text{CHCl}_3$ 63                        |
| B.3.3.1 | Meßergebnisse und Auswertung 64                                                      |
| B.4     | Diskussion 67                                                                        |
| B.4.1   | Sterische und strukturelle Betrachtungen<br>an den beiden untersuchten Substanzen 67 |
| B.4.2   | Über die physikalische Natur der<br>Wasserstoff-Brückenbildung 68                    |
| B.4.3   | Assoziationsmodell von<br>1-Methyl-barbital 72                                       |
| B.4.4   | Assoziationsmodell von<br>Cyclobarbital 73                                           |
| C.      | Ternäres System:                                                                     |
|         | 1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$ /Dimethylacetamid 82                              |
| C.1     | Struktur des Dimethylacetamids 82                                                    |
| C.2     | Durchführung der Versuche im UR 84                                                   |
| C.2.1   | Auswertungsmethodik 84                                                               |
| C.2.2   | Auswertung der Meßergebnisse 86                                                      |
| C.3     | Verfolgung der Komplexbildung durch<br>NMR-Spektren 87                               |
| C.3.1   | Durchführung der Versuche 87                                                         |
| C.3.2   | Auswertung 88                                                                        |
| D.      | Anhang 93                                                                            |
|         | Tabellen der Meßwerte 93                                                             |

|                                             | <u>Seite</u> |
|---------------------------------------------|--------------|
| Herstellung und Reinigung der<br>Substanzen | 107          |
| Zusammenfassung                             | 108          |
| Literaturverzeichnis                        | 111          |



## A. Einleitung und Problemstellung

Barbitursäuren, die in 5-Stellung disubstituiert und in 1- und 3-Stellung nicht substituiert sind, sind im festen Zustand vollkommen assoziiert unter Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken nach dem Schema <sup>(1)</sup>:

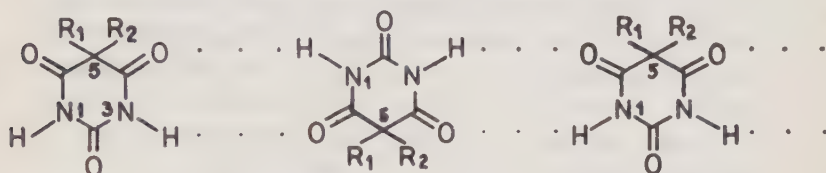


Abb. 1: Assoziationsmodell der Barbitursäuren im festen Zustand

Die Carbonylgruppe in 2-Stellung nimmt an den Bindungen nicht teil. Diese ausgeprägte Assoziation ist der Grund für die Unlöslichkeit dieser Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln wie  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  und die mäßige Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln wie  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$ . Ausgesprochen leicht löslich sind die Barbitursäuren in Lösungsmitteln, die "Acceptorgruppen", also stark elektronegative Atome im Molekül haben, wie z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid und andere. In diesen Lösungsmitteln werden die intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Barbitursäuremolekülen aufgebrochen und neue H-Brücken zu den Lösungsmittelmolekülen gebildet, die stabiler sind <sup>(2)</sup>. Lösungsmittel wie  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  sind nicht in der Lage, stabile Assoziate mit den Barbitursäuren einzugehen,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$  auch nur beschränkt.

Eine Löslichkeitserhöhung tritt in den letzteren Lösungsmitteln ein, wenn in den Barbitursäuren die 1- oder 3-Stellung durch  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen substituiert sind.

Die Untersuchungen über das Assoziationsverhalten von Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln ist einmal Zweck in sich genug, um Aussagen über Art und Stärke von zwischenmolekularen Kräften zu erhalten. Sie haben aber auch praktisches Interes-

se, da Barbitursäurederivate eine erhebliche pharmakologische Anwendung als Narkotika und Sedativa gefunden haben. Ihrer Verabreichung als Injektionen wären wegen der schlechten Löslichkeit in Wasser enge Grenzen gesetzt, wenn man sich nicht ihrer Na- bzw. Ca-Salze bedienen oder aber durch Zusatz von sog. Lösungsvermittlern erheblich konzentriertere Lösungen herstellen könnte (3), (4). Die Salze der Barbitursäuren hydrolysieren und ihre Löslichkeit ist daher abhängig vom  $p_H$ -Wert des Mediums. Es kann zur Ausfällung der freien Barbitursäuren kommen, wenn der  $p_H$ -Wert der zu injizierenden Lösung von dem des Blutes (7,2-7,4) stark abweicht. Aus diesem Grund wurden Methoden ausgearbeitet, die Löslichkeit der freien Barbitursäuren selbst zu erhöhen.

Im speziellen Fall der Barbitursäuren werden Dimethyl- oder Diäthylacetamid als Lösungsvermittler verwendet. Über den Mechanismus dieser Lösungsvermittlung bestehen noch keine Klarheiten, es ist aber wahrscheinlich, daß ein wesentlicher Beitrag die Komplexbildung zwischen Barbitursäuremolekül und Lösungsvermittler ist.

Dieses Assoziationsverhalten der Barbitursäuren in Lösung und die lösungsvermittelnde Wirkung von Dimethylacetamid auf Barbitursäuren wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, wobei größtenteils experimentelle Untersuchungsmethoden herangezogen werden, die den spezifischen Nachweis von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen, nämlich Untersuchungen mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie (UR) und der magnetischen Protonen-Kernresonanz (NMR).

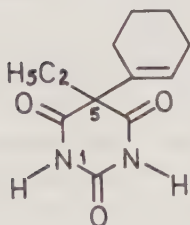
Wasser als Lösungsmittel scheidet für beide Methoden leider aus, weil die untersuchten Substanzen darin kaum löslich sind und weil es für die UR-Strahlung in größeren Schichtdicken vollkommen undurchlässig ist. Sämtliche Untersuchungen wurden in Chloroform durchgeführt, da sich die Substanzen darin ausreichend lösten und es auch für die Spektroskopie gut geeignet ist. Wir sind uns allerdings klar, daß Chloroform nicht unpolar ist und schwache Donatoreigenschaften besitzt, so daß es in der Lage ist, ebenfalls Wasserstoffbrücken mit den gelösten Substanzen auszubilden.

Im folgenden werden quantitative Untersuchungen angestellt

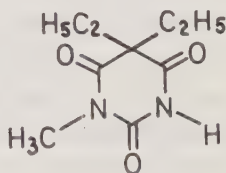
- a) über die Eigenassoziation der beiden Substanzen  
Cyclobarbital (A) und 1-Methyl-barbital (B) in binärer  
 $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit Hilfe von Molekulargewichtsbestim-  
mungen, der UR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie,

und

- b) über die Komplexbildung von 1-Methyl-barbital mit  
Dimethylacetamid (DMA) in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung, ebenfalls mit  
Hilfe von UR- und NMR-Messungen.



A



B

Abb. 2: A: Cyclobarbital

B: 1-Methyl-barbital

## B. Experimentelle Untersuchungen über die Eigenassoziation der Barbitursäuren:

### B.1 Molekulargewichtsbestimmungen:

Mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen an binären Lösungen der Substanzen A und B wird die Eigenassoziation mit steigender Konzentration verfolgt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen nicht speziell auf das Vorliegen von H-Brücken schließen, jedoch wird in den späteren Kapiteln gezeigt, daß der Assoziationsverlauf auf die Ausbildung von H-Brücken zurückzuführen ist.

Die MG-Bestimmungen wurden in kommerziell erhältlichen "Dampfdruck-Osmometern" (Fa. H. Knauer, Berlin; Fa. Mechrolab, Palo Alto, Calif.) durchgeführt. Diese experimentelle Methode geht zurück auf HILL <sup>(5)</sup>, und die Wirkungsweise soll hier kurz beschrieben werden:

In einer konstant temperierten Meßzelle, die etwa 20 ml reines Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ) enthält und in deren Dampfraum sich 2 Thermistorperlen als Temperaturfühler befinden, stellt sich ein der herrschenden Temperatur entsprechender Sättigungsdampfdruck ein. Befindet sich an der einen Perle ein Lösungsmitteltropfen und an der anderen ein Tropfen einer Lösung bestimmter Konzentration, so wird am Lösungstropfen solange reines Lösungsmittel kondensieren, bis sein Dampfdruck mit dem des Lösungsmitteltropfens wieder im Gleichgewicht steht, da die Lösung, dem Raoultischen Gesetz entsprechend, einen niedrigeren Dampfdruck aufweist als das reine Lösungsmittel. Durch die Kondensation des Lösungsmittels wird Kondensationswärme frei, die den Widerstand der Thermistorperle kleiner werden läßt, da der Temperaturkoeffizient der hier verwendeten Thermistoren  $\frac{d\Omega}{dT} < 0$ . Da diese Widerstands- oder Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermistoren nur von der Dampfdruckdifferenz der beiden Flüssigkeitstropfen und diese wiederum nur von der Zahl der gelösten Moleküle abhängig ist, kann man nach dieser Methode Konzentrationen bestimmen.

Die sich einstellende Widerstandsdifferenz für eine bestimm-

te Konzentration hängt vom Lösungsmittel und vom Widerstand des Thermistors ab und muß daher für jedes Lösungsmittel gesondert geeicht werden. Man erhält eine Eichkurve, indem  $\Delta R$  gegen die Konzentration aufgetragen wird. Verwendet wurde zur Ermittlung der Eichkurve Benzil in Chloroform.

Die Meßmethodik für die beiden binären Systeme ist dieselbe wie die zur Ermittlung der Eichkurve. Mit den experimentell erhaltenen  $\Delta R$ -Werten geht man in die Eichkurve und ermittelt auf der Abszisse den proportionalen Konzentrationswert. Es können zwei Fälle unterschieden werden:

- a) Liegt keine merkliche Eigenassoziation der Barbitursäuren vor, so wird man  $\Delta R$ -Werte und Konzentrationen  $c$  erhalten, wie sie für die Eichkurve gelten.
- b) Liegt merkliche Eigenassoziation vor, so wird eine Konzentration  $\bar{c}$  ermittelt, die kleiner ist als die stöchiometrische Konzentration  $c$  an Barbitursäure.

Dies muß so sein, weil für eine bestimmte Substanzmenge das Molekulargewicht umgekehrt proportional der Anzahl ihrer darin enthaltenen Moleküle oder Teilchen ist:

$$q = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_L}$$

wo  $q$  die Molzahl der Einwaage,  $m$  die Einwaage in Gramm und  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl bedeuten.

Tritt Assoziation zu höhermolekularen Aggregaten ein, d.h. nimmt die Teilchenzahl  $N$  ab, so muß bei konstantem  $m$  das Molekulargewicht  $M$  größer werden und  $\bar{M}$  als neues, scheinbares Molekulargewicht ergeben. Die Zahl  $q$  der gelösten Mole nimmt dadurch ab, so daß man auf der Abszisse der Eichkurve einen Konzentrationswert  $\bar{c}$  ermitteln wird, für den gilt:  $\bar{c} < c$ .

Der Quotient  $\frac{c}{\bar{c}}$  wird definiert als mittlerer Assoziationsfaktor  $f = \frac{c}{\bar{c}}$ , für den gilt:  $f \geq 1$ .

Als Volumeneinheit wurde stets 1 l Lösungsmittel gewählt, so daß sämtliche Konzentrationswerte in der Größeneinheit Mol/l erscheinen.

Tabelle 1: Meßergebnisse des Systems Cyclobarbital/ $\text{CHCl}_3$

| $c \cdot 10^{-2}$ | $\bar{c} \cdot 10^{-2}$ | $f = \frac{c}{\bar{c}}$ |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0,505             | 0,48                    | 1,05                    |
| 0,98              | 0,90                    | 1,09                    |
| 3,0               | 2,46                    | 1,235                   |
| 5,0               | 3,64                    | 1,37                    |
| 7,06              | 4,81                    | 1,47                    |

In Tab. 1 bedeuten:

$c$  ist die Einwaage an Cyclobarbital in Mol/l (vgl. Tab.D.1),  
 $\bar{c}$  sind die mit Hilfe der Eichkurve (Werte in Tab.D.2) aus den  
 $\Delta R$ -Werten ermittelten Konzentrationen und  $f$  ist der mittlere Assoziationsfaktor.

#### B.1.1 Auswertungsmethodik:

KREUZER <sup>(6)</sup> stellte den analytischen Zusammenhang zwischen den bei Assoziationsmessungen vorkommenden Variablen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (MWG) her, und zwar in so allgemeiner Form, daß keine besonderen Annahmen über die Art des Gleichgewichtes und der Assoziante gemacht werden. Dieser Vorgang nach KREUZER wird kurz wiedergegeben, da nach ihm ausgewertet wurde:

$$(1) \quad c = \sum n c_n$$

Konzentration der Moleküle in Mol/l, gegeben durch die Einwaage.

$$c_n$$

Konzentration der  $n$ -zähligen Assoziante in Mol/l.  $n=1,2,3,\dots,n_1$

$$(2) \quad f = \frac{c}{\bar{c}} = \frac{\sum n c_n}{\sum c_n}$$

mittlerer Assoziationsfaktor.

$$(3) \quad \bar{c} = \sum c_n = \sum K_{1n} c_1^n$$

Konzentration aller Assoziante in Mol/l.

$$(4) \quad \alpha = \frac{c_1}{c}$$

Bruchteil der Moleküle, die nur monomer vorliegen.

$$(5) \quad \bar{\alpha} = \frac{c_1}{\bar{c}}$$

Bruchteil der Assoziat mit der Zähligkeit 1.

$$(6) \quad K_{1n} = \frac{c_n}{c_1^n}$$

Gleichgewichtskonstante zwischen Monomeren  $c_1$  und  $n$ -zähligen Assoziaten

KREUZER geht aus von der Definition für  $c_n$ , der Konzentration der  $n$ -zähligen Assoziat. Da jedes Assoziat aus  $n$  Molekülen besteht, ergibt sich für die Gesamtheit aller Moleküle:

$$c = \sum n c_n \quad (1).$$

Im zweiten Schritt wird das MWG angewendet. Es fordert Gleichgewicht zwischen  $n c_1 \rightleftharpoons c_n$ , so daß sich aus (1) mit (6) ergibt:

$c = \sum n K_{1n} c_1^n \quad (7)$ , wo  $K_{1n}$  die Gleichgewichtskonstanten und  $c_1$  die Konzentration der Monomeren bedeuten.

Durch Division von (7) durch die Zahl der Monomeren  $c_1$  erhält man eine Definitionsgleichung für  $\alpha$ :

$$\frac{c}{c_1} = \frac{1}{\alpha} = \sum n K_{1n} c_1^{n-1} \quad (8)$$

Durch Integration von (8) ergibt sich:

$$\int_0^{c_1} \frac{1}{\alpha} (dc_1) = \sum K_{1n} c_1^n = \sum c_n = \bar{c} \quad (9)$$

In Verbindung mit (2) und (5) erhält man aus (9):

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{\bar{c}} \int_0^{c_1} \frac{1}{\alpha} dc_1 \quad (10) \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{\bar{\alpha}} = \frac{1}{c_1} \int_0^{c_1} \frac{1}{\alpha} dc_1 \quad (11)$$

(10) und (11) lassen sich durch  $f = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha}$  ineinander überführen (vgl. Gleichungen 4, 5 und 2). (10) und (11) gestatten also die Ermittlung der beiden Parameter  $f$  und  $\bar{\alpha}$  bei Kenntnis von  $\alpha$

als Funktion von  $c$ , wie dies z.B. bei den später geschilderten UR-Messungen der Fall ist.

Bei den hier durchgeführten MG-Bestimmungen wird aber der Zusammenhang von  $f$  und  $c$  oder  $\bar{c}$  ermittelt, unbekannt sind  $\alpha$  und  $\bar{\alpha}$ .

Um diesen Zusammenhang herzustellen, wird in (11)  $c_1$  durch  $\alpha c$  ersetzt, nach  $\alpha$  aufgelöst, so daß man erhält:

$$\frac{c(f-1)}{f} = - \int_1^{\alpha} \frac{c}{\alpha} d\alpha \quad (12)$$

Nach Differentiation von (12) ergibt sich:

$$\frac{(f-1)}{f} dc + c \frac{d(f-1)}{f} = - \frac{c}{\alpha} d\alpha \quad \text{oder}$$

$$\frac{dc}{c} \cdot \frac{(f-1)}{f} + \frac{d(f-1)}{f} = - \frac{d\alpha}{\alpha}$$

Da die Variablen getrennt sind, integriert man mit den Anfangsbedingungen  $\alpha = 1, f=1$  und  $c=0$  und erhält eine Funktion für  $\alpha$ , die durch die experimentell bestimmbaren Größen  $f$  und  $c$  gelöst werden kann:

$$\ln \frac{1}{\alpha} = \frac{f-1}{f} + \int_0^c \frac{f-1}{f \cdot c} dc \quad (13)$$

Mit (5) und  $f = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha}$  erhält man auf analogem Weg eine Funktion für  $\bar{\alpha}$ :

$$\ln \frac{1}{\bar{\alpha}} = \int_0^{\bar{c}} \frac{f-1}{f \cdot \bar{c}} d\bar{c} \quad (14)$$

KREUZER wendet diese Formeln auf zwei Grenzesetze an:

- 1.) Es wird der Fall betrachtet, daß Gleichgewicht zwischen Monomeren und Assoziaten einer Zähligkeit ( $n=\text{konst.}$ ) gemäß der Beziehung (7) besteht, d.h., daß z.B. Monomere  $c_1$  im alleinigen Gleichgewicht mit Dimeren  $c_2$  stehen ( $c = c_1 + 2K_{12}c_1^2$ ).

Analog (8) und (9) ergibt sich für diesen Fall für  $\alpha$  bzw.  $\bar{\alpha}$ :

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + nK_{1n}c_1^{n-1} \quad (15) \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{\bar{\alpha}} = 1 + K_{1n}c_1^{n-1} \quad (16)$$

Aus (15) und (16) läßt sich  $c_1$  eliminieren und man erhält mit  $f = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha}$ :

$$n-f = (n-1) \bar{\alpha} \quad (17)$$

Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen  $f$  und  $\bar{\alpha}$ , wenn ein alleiniges Gleichgewicht zwischen Monomeren und Assoziaten einer Zähligkeit vorliegt. Trägt man  $f$  gegen  $\bar{\alpha}$  auf, so kann man aus der Steigung der Geraden  $a = 1-n$  die Zähligkeit  $n$  der Assoziate entnehmen.

2.) Nach dem Gesetz von KEMPTER und MECKE (7) wird angenommen, daß Assoziate aller Zähligkeiten  $n$  gleichzeitig vorkommen und die mittlere Gleichgewichtskonstante  $\bar{K}_n$  von  $n$  unabhängig ist, so daß gilt:

$$\bar{K}_n = \bar{K} = \sqrt[n-1]{K_{1n}} \quad (n=2,3,4,\dots) \quad \text{und}$$

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(n-1)n} = \bar{K} \quad (6a)$$

Aus (8) erhält man mit (6a)

$$\frac{1}{\alpha} = \sum nK^{n-1}c_1^{n-1} = \frac{1}{(1-\bar{K}c_1)^2} \quad \text{für } \bar{K}c_1 < 1 \quad (18)$$

bzw. nach (9):

$$\frac{1}{\bar{\alpha}} = \frac{1}{1-\bar{K}c_1} \quad (19)$$

Aus dem Vergleich von (18) und (19) und mit  $f = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha}$  erhält man schließlich die Beziehung:

$$f = 1 + \bar{K} \frac{c}{f} = 1 + \bar{K}\bar{c} \quad (20)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \bar{K}c\alpha \quad (21)$$

Auch in diesem Fall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $f$  und  $\bar{c}$  (Gl. 20).

### B.1.2 Auswertung der Meßergebnisse des Systems Cyclobarbitol/ $\text{CHCl}_3$ :

Es wird zunächst geprüft, ob die Meßwerte dem Grenzesetz von KEMPTER und MECKE gehorchen, also  $f$  gegen  $\bar{c}$  aufgetragen (Abb. 3).

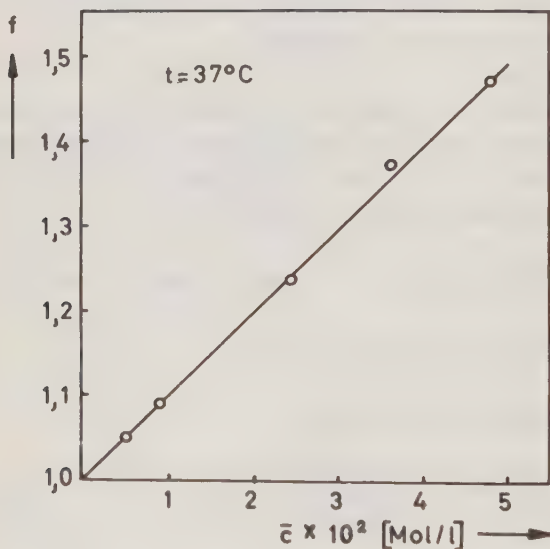


Abb. 3:  $f$  in Abhängigkeit von  $\bar{c}$  (Cyclobarbitol)

Die nach (20) geforderte Linearität ist erfüllt, d.h. es gilt:

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(n-1)n} = \bar{K} ;$$

Aus der Steigung der Geraden wird  $\bar{K}$  ermittelt zu:

$$\bar{K} = \frac{(1,39-1) \cdot 10^2}{4} ; \quad \bar{K} = 9,8 \text{ lMol}^{-1}.$$

Tab. 2: Cyclobarbitol/ $\text{CHCl}_3$ : Ermittlung von  $\bar{\alpha}$

| $c \cdot 10^{-2}$ | $\bar{c} \cdot 10^{-2}$ | f    | $\frac{f-1}{f \cdot \bar{c}}$ | $\bar{\alpha}$ |
|-------------------|-------------------------|------|-------------------------------|----------------|
| 1,1               | 1,0                     | 1,10 | 9,1                           | 0,91           |
| 2,40              | 2,0                     | 1,20 | 8,3                           | 0,83           |
| 3,90              | 3,0                     | 1,30 | 7,5                           | 0,77           |
| 5,56              | 4,0                     | 1,39 | 6,9                           | 0,718          |
| 7,45              | 5,0                     | 1,49 | 6,3                           | 0,672          |

Die  $\bar{\alpha}$ -Werte wurden durch graphische Integration von (14) ermittelt, indem  $\bar{c}$  auf der Abszisse und  $\frac{f-1}{f \cdot \bar{c}}$  auf der Ordinate aufgetragen wurden (Abb. 4). Aus Abb. 3 wurden die f- und  $\bar{c}$ -Werte entnommen (vgl. Tab. 1).

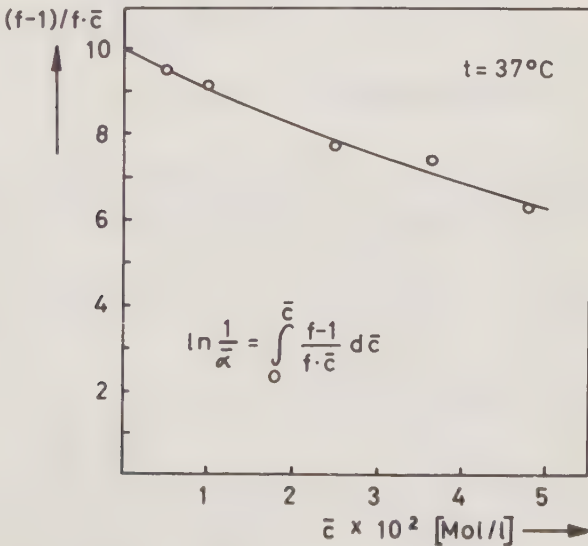


Abb. 4: Zur Ermittlung von  $\bar{\alpha}$

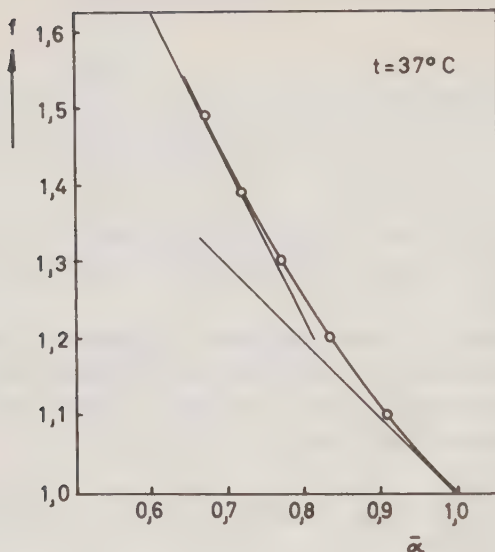


Abb. 5: Zur Ermittlung von  $n$

Man kann nun noch (17) prüfen, um Aussagen über die Größe des Assoziationsfaktors  $n$  zu erhalten (Abb. 5). Erwartungsgemäß ergibt sich keine lineare Beziehung. Im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen bis unendlicher Verdünnung hat die Tangente an den Punkt  $\bar{\alpha} = 1$  die Steigung  $a = -1$ , somit wird  $n = 2$ . In diesem Konzentrationsgebiet liegt nach (7) ein Monomer-Dimer Gleichgewicht ( $c = c_1 + 2K_{12}c_1^2$ ) vor.

Im Bereich höherer Konzentrationen, wo  $f = 1,4$  bis  $1,5$  ist, läßt sich die Neigung der Kurve zu  $a = \frac{1,625 - 1,225}{0,6 - 0,8} = -2$  berechnen, so daß  $n = 3$  wird, als Zeichen dafür, daß deutlich höhere Assoziate vorliegen als Dimere. Der gesamte Assoziationsverlauf muß dann mit (7) beschrieben werden zu:

$$c = c_1 + 2K_{12}c_1^2 + 3K_{13}c_1^3 + (4K_{14}c_1^4 + \dots) \quad (22)$$

Ob Tetramere in nachweisbarer Menge vorliegen, ob also das Glied  $4K_{14}c_1^4$  in (22) berücksichtigt werden muß, kann auf folgende Weise geprüft werden:

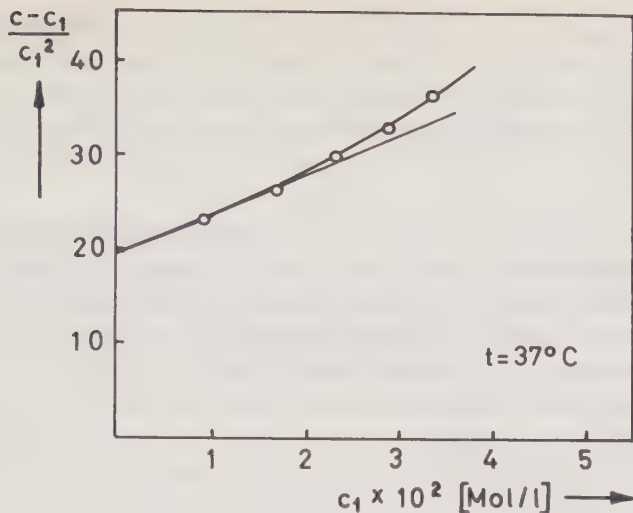


Abb. 6: Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten

Wir nehmen an, daß der Assoziationsverlauf durch

$$c = c_1 + 2K_{12}c_1^2 + 3K_{13}c_1^3 \quad (22a)$$

beschrieben werden kann. Formt man (22a) um zu

$$\frac{c-c_1}{c_1^2} = 2K_{12} + 3K_{13}c_1 \quad (23)$$

und trägt  $\frac{c-c_1}{c_1^2}$  gegen  $c_1$  auf, so muß man eine Gerade erhalten.

halten.

In Abb. 6 ist dies getan. Die  $c_1$ -Werte wurden mit Hilfe der Gleichung (5)  $\bar{\alpha} = \frac{c_1}{\bar{c}}$  berechnet (die  $\bar{\alpha}$ - und  $\bar{c}$ -Werte sind in Tabelle D.4 aufgeführt). Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß sich die Meßergebnisse durch (23) nicht vollständig darstellen lassen. Die Steigung der Kurve nimmt mit wachsender Konzentration zu und deutet auf das Vorliegen höherer Assoziate als Trimere hin.

Aus Abb. 6 können nach (23) gleichzeitig die Anlagerungskon-

stanten  $K_{12}$  und  $K_{13}$  erhalten werden: Aus dem Ordinatenabschnitt  $b=19,5$  erhält man  $K_{12} = \frac{b}{2} \approx 9,8 \text{ lMol}^{-1}$ , und aus der Steigung  $a=4,11 \cdot 10^2$  im Gebiet  $c_1=0$  bis  $c_1=1,5$ , wo die nach (23) geforderte Linearität erfüllt ist, ergibt sich  $K_{13} = a/3 = 1,37 \cdot 10^2 \text{ l}^2\text{Mol}^{-2}$ .

Man kann nun folgenden Vergleich anstellen. Das Grenzgesetz von MECKE und KEMPTER (vgl. Gleichung 20) ergab eine mittlere Anlagerungskonstante  $K_{12}=K_{23}=K_{34}=\dots=\bar{K}=9,8 \text{ lMol}^{-1}$ ; nach der Auswertung mit Hilfe (23) erhalten wir  $K_{12}=9,8 \text{ lMol}^{-1}$ , also Übereinstimmung beider Werte. Für  $K_{23}$  gilt:

$$K_{23} = K_{13}/K_{12} \quad (24)$$

$$\text{so daß } K_{23} = \frac{1,37 \cdot 10^2}{9,8} = 13,6 \text{ lMol}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung mit dem nach MECKE und KEMPTER erhaltenen Wert ist nicht so gut, aber immer noch befriedigend wenn man berücksichtigt, daß bei der Auswertung (23) im Gebiet kleiner Konzentrationen der Kurvenverlauf durch eine Gerade ersetzt wurde (Abb. 6).

Die Molekulargewichtsbestimmungen an Cyclobarbitol in  $\text{CHCl}_3$  bei  $37^\circ\text{C}$  ergaben, daß nicht nur Assoziate einer Zähligkeit  $n$  vorliegen, sondern daß mit fortlaufender Assoziation im Sinne von MECKE und KEMPTER <sup>(7)</sup> zu rechnen ist, wobei eine mittlere Anlagerungskonstante  $\bar{K} = 9,8 \text{ lMol}^{-1}$  den Assoziationsverlauf wiedergibt. Nachgewiesen werden konnte ferner, daß auch höhere Assoziate als Trimere vorliegen.

### B.1.3 Substanz B, 1-Methyl-barbital:

Die Messungen und die Auswertung der Meßergebnisse wurden auf dieselbe Weise durchgeführt, wie unter B.1 bzw. B.1.1 beschrieben ist (Meßwerte vgl. Tab.D 5,6 im Anhang).

#### Ergebnis der Auswertung:

Auftragen von  $f$  gegen  $\bar{c}$  (20) ergibt hier keine Gerade, sondern eine schwach konkav nach unten durchgekrümmte Kurve (Abb. 7), die einem oberen Grenzwert zuzusteuern scheint. Die kleinen  $f$ -Werte, selbst bei relativ hohen Konzentrationen  $c = 0,145$  Mol/l wird  $f$  nur 1,2, lassen erwarten, daß Assoziate hoher Zähligkeit nicht vorliegen werden. Diese Annahme wird bewiesen durch die Auswertung nach (17), wenn  $f$  gegen  $\bar{a}$  aufgetragen wird. Es resultiert eine Gerade (Abb. 9), deren Steigung  $a=-1$  ist, was über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich  $n=2$  als Zähligkeit der Assoziate ergibt.

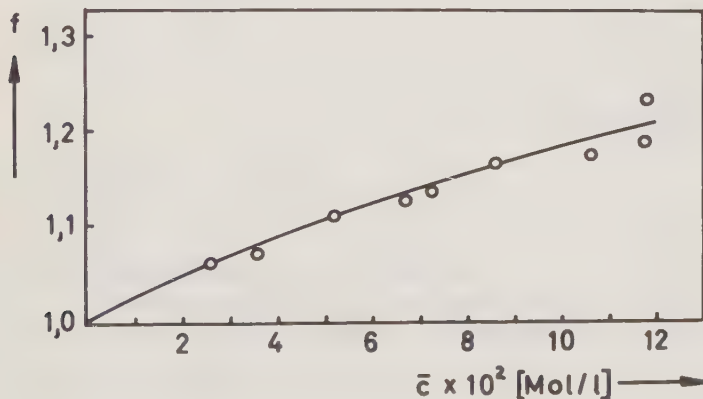


Abb. 7:  $f$  als Funktion von  $\bar{c}$  bei 1-Methyl-barbital  
(vgl. Tab. D.6)

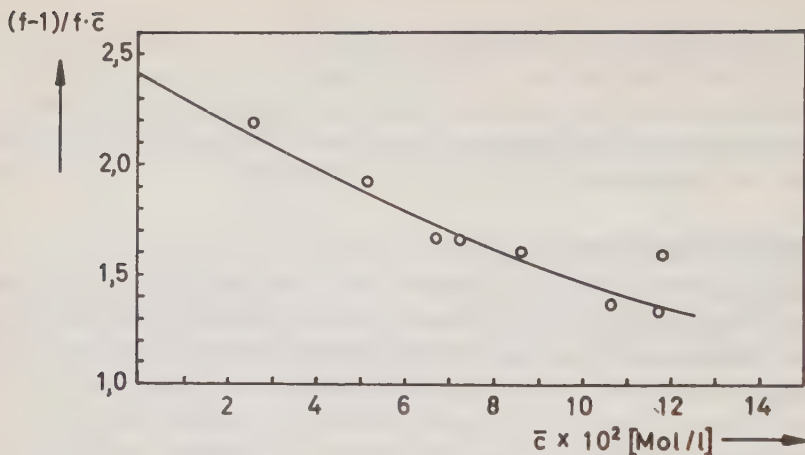


Abb. 8: Ermittlung von  $\bar{\alpha}$  bei l-Methyl-barbital  
(vgl. Tab. D.7)

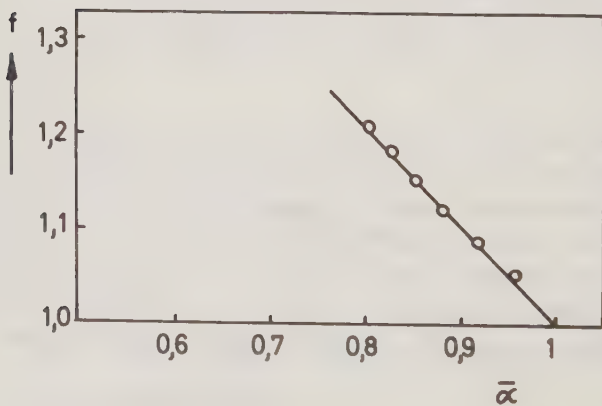


Abb. 9: Zur Ermittlung der mittleren Zähligkeit  
(vgl. Tab. D.8)

Da in (23) beim Vorliegen eines reinen Monomer-Dimer Gleichgewichtes das Glied  $3K_{13}c_1^3$  für die Trimeren entfällt, muß man also beim Auftragen von  $\frac{c-c_1}{c_1^2}$  gegen  $c_1$  eine Parallele

zur Abszisse erhalten, da  $K_{12}$  konstant sein muß. Diese Bedingung ist erfüllt (Abb. 10 Tab. D.9.) Aus dem Ordinatenschnittpunkt ergibt sich  $K_{12} = 2,55 \text{ lMol}^{-1}$ .

Damit wird der Verlauf von  $f$  als Funktion von  $\bar{c}$  erklärlich, denn der obere Grenzwert  $f=2$ , der dann vorliegt, wenn als Assoziate nur Dimere vorliegen, wird erst bei sehr hohen Konzentrationen erreicht. Höhere Konzentrationen als  $c=0,15 \text{ Mol/l}$  können nach dieser experimentellen Methode aber nicht gemessen werden.

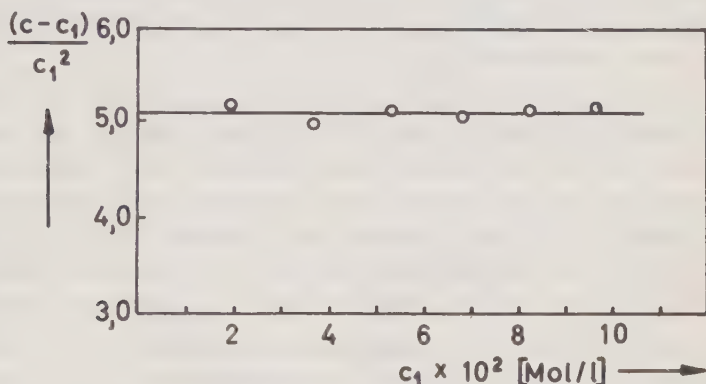


Abb. 10: Ermittlung von  $K_{12}$

## B.2. Untersuchungen im Ultraroten:

### B.2.1 Nachweis von H-Brücken mit Hilfe der UR-Spektroskopie:

In den vorigen Kapiteln konnte gezeigt werden, daß die beiden Barbitursäuren in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung je nach der Konzentration, in der sie vorlagen, mehr oder weniger stark assoziiert sind. Über die Ursache dieses Verhaltens konnten keine weiteren Aussagen gemacht werden.

Die Erfahrung zeigt, daß es zwischen Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren und Wasserstoffatomen, die an elektronegative Atome gebunden sind, zu besonders starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen kommt.

Das ist der Fall bei Carbonsäuren, Alkoholen, Säureamiden und beim Wasser, beim Fluorwasserstoff, Ammoniak und bei vielen anderen mehr, wo die H-Atome durch die Bindung an besonders elektronegative O, N und F-Atome ausgesprochen "acide" werden. PFEIFFER <sup>(8)</sup> und LATIMER und RODEBUSH <sup>(9)</sup> haben die Rolle dieser H-Atome bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung erkannt und sie als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet, als besonderen Typ solcher zwischenmolekularer Wechselwirkungen. Daß der H-Brückenbindung eine gewisse Sonderstellung innerhalb der zwischenmolekularen Kräfte zukommt, liegt begründet in der Größe ihrer Wechselwirkungsenergien, die mit 3-10 kcal/Mol größer sind als die der sonstigen zwischenmolekularen Anziehungskräfte.

In der Ultrarotspektroskopie hat man neben anderen spektroskopischen Methoden (NMR, UV, RAMAN) ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, diese Wasserstoffbrücken nachzuweisen, die intermolekular, d.h. zwischen zwei Molekülen oder intramolekular, innerhalb eines Moleküls auftreten können. Im folgenden soll in allgemeiner Form darauf eingegangen werden, wie sich eine intermolekulare H-Brücke auf das Spektrum einer Substanz auswirkt:

Betrachtet wird nur eine Protonendonatorgruppe  $-X-H$  innerhalb eines n-atomigen Moleküls. Die Donatorgruppe soll "frei" vorliegen, d.h. das Proton darf in seiner Atombewegung nicht durch Komplexbildung eingeschränkt sein. Das Vorliegen einer solchen Donatorgruppierung äußert sich im UR-Spektrum im wesentlichen in zwei Schwingungsformen, die für den Nachweis einer H-Brücke wichtig sind:

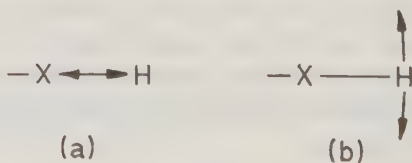


Abb. 11: Zu a) Es ändert sich nur der Abstand zwischen den Atomen X- und -H. Der Bindungswinkel bleibt konstant: Valenzschwingung,  $\nu$ -Schwingung.  
Zu b) Der Abstand  $X-H$  bleibt konstant, aber der Bindungswinkel ändert sich: Deformationsschwingung,  $\delta$ -Schwingung.

Zur Änderung des Atomabstandes (a) ist ein um den Faktor 10 größerer Energiebetrag aufzuwenden als zur Änderung des Valenzwinkels <sup>(10)</sup>. Das bedeutet, daß die Valenzschwingung bei kleineren Wellenlängen (größeren Frequenzen) der Ultrarotstrahlung angeregt wird als die Deformationsschwingung. Die Valenzschwingungsbanden werden auftreten im Bereich  $3700-3400\text{ cm}^{-1}$  (um  $2,5-3\text{ }\mu$ ), die Banden im Fall (b) im Bereich  $1600-600\text{ cm}^{-1}$  ( $6-10\text{ }\mu$ ).

Nun wird der Fall angenommen, daß die Atomgruppierung  $\text{X}-\text{H}$  nicht mehr frei vorliegt, sondern über eine H-Brücke an ein Acceptoratom eines anderen Moleküls gebunden ist. Man kann wieder zwei Fälle unterscheiden (Abb. 12):

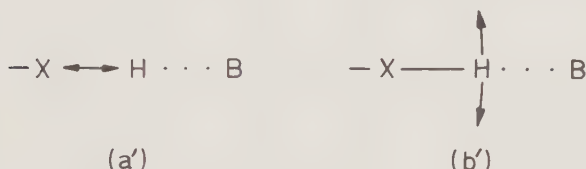


Abb. 12:

Es ist klar, daß in den Assoziaten der Bindungszustand der  $\text{X}-\text{H}$ -Bindung, verglichen mit der freien Bindung, beeinflußt wird, da das Wasserstoffatom nicht mehr dem X-Atom allein angehört, sondern auch dem Acceptoratom B. Für den Fall a' ist daher eine Verminderung der Kraftkonstanten der  $\text{X}-\text{H}$ -Bindung zu erwarten, die nach der Theorie der Ultrarotspektren eine Verschiebung der  $\text{X}-\text{H}$  Valenzschwingung nach kleineren Frequenzen (und Wellenzahlen) veranlassen müßte. Dies tritt, wie später gezeigt wird, im Spektrum ein.

Eine Verschiebung nach höheren Frequenzen ist bei der Deformationsschwingung zu erwarten (Fall b'), da die freie Schwingung des H-Atoms in den angegebenen Pfeilrichtungen wegen seiner teilweisen Bindung an das Atom B erschwert wird und daher höherer Anregungsenergien bedarf. Diese Bandenverschie-

bung der Deformationsschwingung nach höheren Frequenzen ist allerdings nur in den seltensten Fällen sicher zu erkennen <sup>(2)</sup>, da die Deformationsschwingungsbanden im Spektrum in einen Frequenzbereich fallen ("finger print"), wo eine eindeutige Zuordnung wegen der großen Zahl der dort auftretenden Banden nicht immer möglich ist.

## B.2.2. Untersuchungen des Systems Cyclobarbitol/ $\text{CHCl}_3$ :

### B.2.2.1 UR-Spektren des Cyclobarbitols im Grundswingungsbereich:

Abb. 13 zeigt das UR-Spektrum des Cyclobarbitol im Grundswingungsbereich. Es wurde aufgenommen als KBr-Preßling mit einem PERKIN-ELMER Doppelgitter-Spektralphotometer 421 bei Spaltprogramm 1000. Im  $3\mu$  Gebiet entspricht diesem mechanischen Spaltprogramm eine spektrale Bandbreite von ungefähr  $3\text{ cm}^{-1}$  (Angabe des Herstellers). Es sind nur die Spektrumsausschnitte wiedergegeben, die hinsichtlich der Ausbildung von H-Brücken von Interesse sind.

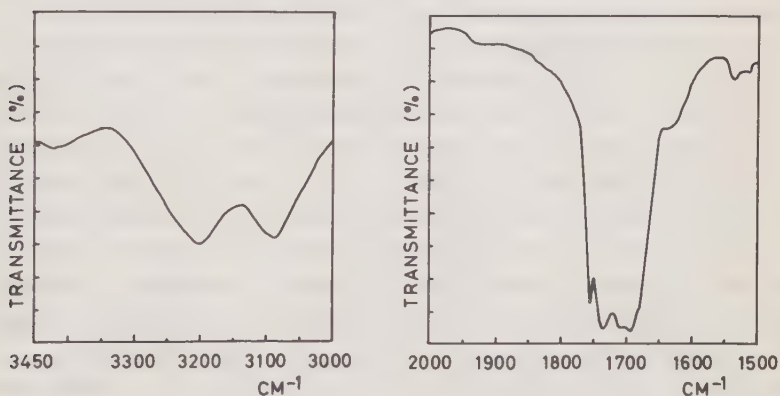


Abb. 13: UR-Spektrum des Cyclobarbitols (in KBr).

Im Spektralgebiet um  $3\mu$  erscheinen lediglich zwei sehr breite Banden bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  und  $3085\text{ cm}^{-1}$ , die sich stark überlappen. Sie sind als NH Valenzschwingungen zu interpretieren <sup>(11)</sup>. Um  $6\mu$  treten drei starke Banden auf: Eine sehr scharfe bei  $1755\text{ cm}^{-1}$ , die der Carbonylgruppe in 2-Stellung zuzuordnen ist <sup>(11)</sup>, und zwei breite bei  $1735$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  als Valenzschwingungsbanden der CO-Gruppen in 4- und 6-Stellung.

Unklar ist, ob es sich bei der schwachen Absorptionsbande bei  $1535\text{ cm}^{-1}$  um die Amid-II Bande handelt (NH-Deformation).

Sie ist in offenkettigen sekundären Amiden sehr intensiv und tritt zwischen  $1500\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$  auf. In Lactamen kleiner Ringe fehlt sie völlig, dagegen nicht in Thiolactamen und Lactamen großer Ringe.

Auffallende Änderungen im Spektrum ergeben sich, wenn Lösungen bis zu großer Verdünnung herab untersucht werden. Zur Aufnahme wurden Küvetten variabler Schichtdicke ( $0,1\text{--}5\text{ mm}$ ) mit NaCl-Fenstern verwendet. Das Lösungsmittel war stets  $\text{CHCl}_3$  (Abb. 14).

Im Spektrum 1 der Abb. 14 ist Cyclobarbitol in einer sehr kleinen Konzentration aufgenommen ( $c=6\cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$ ). Eine sehr starke Bande bei  $3385\text{ cm}^{-1}$  und eine äußerst schwach, breite Bande bei  $3215\text{ cm}^{-1}$  charakterisieren das Gebiet um  $3\mu$ . Mit zunehmender Konzentration (Spektrum 2 der Abb. 14  $c=3\cdot 10^{-2}\text{ Mol/l}$ ) wird letztere immer intensiver, während die Intensität der Bande bei  $3385\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Dies bedeutet, wenn man die Bande bei  $3385\text{ cm}^{-1}$  der freien NH-Valenzschwingung zuordnet <sup>(11)</sup>, daß im Spektrum 1 Cyclobarbitol weitgehend monomer vorliegt. Mit steigender Konzentration vermehrt sich der Anteil an Assoziaten in der Lösung, die Zahl der monomer vorliegenden Moleküle nimmt daher ab, und diesem Vorgang entspricht die Verstärkung der Assoziatbande. Ursache ist die Ausbildung einer H-Brücke zwischen der Donatorgruppe NH und einer CO Gruppierung eines zweiten Moleküls (Fall a' in Abb. 12). Bei noch höheren Konzentrationen (Spektrum 3 in Abb. 14) bildet sich eine weitere Assoziatbande bei  $3085\text{ cm}^{-1}$  aus, entsprechend einer zunehmenden Assoziierung der Moleküle, bis im festen Zustand nur noch assoziierte Teilchen vorliegen. Dadurch verschwindet die Monomerenbande  $3385\text{ cm}^{-1}$  vollkommen.

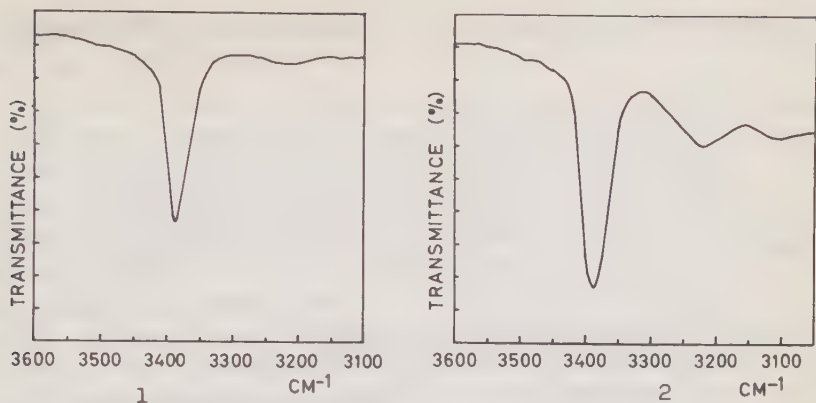
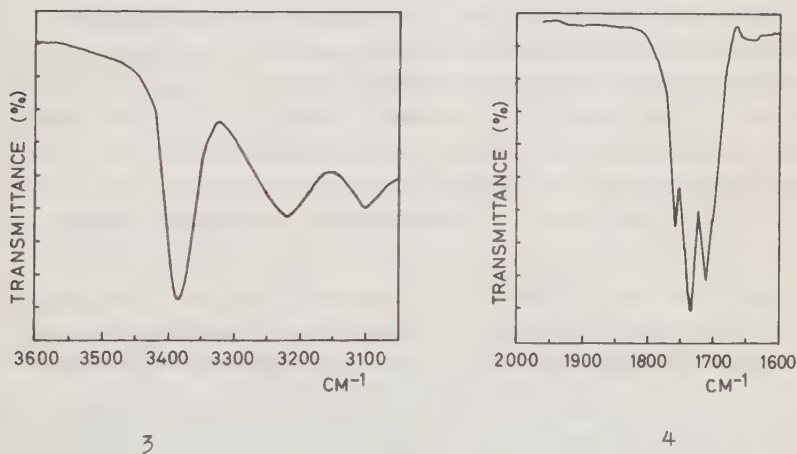


Abb. 14: UR-Spektren von Cyclobarbitol in  $\text{CHCl}_3$



Auch an den Valenzschwingungsbanden der Acceptorgruppen CO sind Veränderungen im Zuge der H-Brückenbildung zu erkennen. In stark verdünnter Lösung ( $c=2,4 \cdot 10^{-3}$  molar) treten auch hier 3 CO-Banden auf, die aber im Gegensatz zum Cyclobarbitol-Preßling sehr scharf sind. Die Lage der Banden bleibt mit Ausnahme derjenigen bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  konstant, sie verschiebt sich um ungefähr  $10 \text{ cm}^{-1}$  nach höherer Wellenzahl (Abb. 14,4).

Tabelle 3: Zusammenstellung der NH- und CO-Absorptionsbanden:

| NH   |                   | CO          |                   |
|------|-------------------|-------------|-------------------|
| KBr  | CHCl <sub>3</sub> | KBr         | CHCl <sub>3</sub> |
| -    | 3385              | 1755 scharf | 1755 scharf       |
| 3200 | (3200)            | 1735 breit  | 1735 scharf       |
| 3085 | -                 | 1700 breit  | 1710 scharf       |

### B.2.2.2 Quantitative Untersuchungen:

Die Intensitätsänderung der Monomerenbande mit steigender Konzentration wollen wir dazu benützen, den Assoziationsverlauf der Substanz in CHCl<sub>3</sub> quantitativ zu untersuchen. Störend bei solchen Untersuchungen sind die Überlappungen der Absorptionsbanden (vgl. obige Abb.). Diese Bandenüberlappungen könnten zwar zeichnerisch getrennt werden, wenn man eine Lorentz-Kurve als Absorptionsband annimmt <sup>(12)</sup>, aber dieser Methode haftet doch eine gewisse Willkür an. Außerdem registriert das hier verwendete Gerät Durchlässigkeiten, die als Intensitätsmaß für Konzentrationsbestimmungen ungeeignet sind. Sie müßten erst in Extinktionen umgerechnet werden, wodurch die Fehlerbreite der ganzen Untersuchungen wächst.

Wir wählten das Gebiet der 1. Oberschwingung von 1-2,5  $\mu$ , wo kaum Bandenüberlappungen vorkommen und außerdem das Meßinstrument die Extinktion direkt registriert.

Die Spektren wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers PMQ II (Fa. C. Zeiss, Oberkochen) bei den Temperaturen 25,35 und 45°C durchgeführt. Die Küvetten aus optischem Spezialglas (Schichtdicken 2-20 cm) wurden im temperierbaren Küvettengehäuse mit einem Umlaufthermostaten auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Mit Hilfe eines geeichten Thermistors, der durch eine kleine Öffnung im Stopfen der Küvetten in die Lösung eingebracht wurde und so mit dieser immer in Berührung war, konnten die Temperaturen an einem Universal-Temperaturmeßgerät (Fa. H. Knauer, Berlin) abgelesen werden. Die UR-Strahlung wurde durch eine Wolframlampe erzeugt, das dispergierende Element war ein Glasprisma und der Strahlungsempfänger eine

PbS-Zelle. Gemessen wurde stets bei einer mechanischen Spaltbreite von 0,02-0,03 mm.

Die Grundlage der Ermittlung von Gleichgewichten mit Hilfe optischer Methoden beruht auf der Bestimmung entweder der assoziierten Moleküle durch die im Spektrum mit steigender Konzentration auftretenden Assoziatbanden oder der Bestimmung der nichtassoziierten Teilchen mit Hilfe der Bande der frei vorliegenden Donatorgruppierung. Letztere Methode ist genauer. Die NH-Valenzbande tritt im 1. Oberschwingungsgebiet bei  $1,50 \mu$  auf. Sie zeigt dieselbe Konzentrationsabhängigkeit wie die Grundschiwungsbande, aber die für die Auswertung störende Überlappung mit der Assoziatbande tritt hier nicht auf. Überhaupt konnten selbst bei den höchsten Konzentrationen im Spektrum keine ausgeprägten Assoziatbanden festgestellt werden, lediglich im Gebiet  $1,65-1,70 \mu$  trat ein breites Kontinuum auf. Die NH-Valenzschwiwungsbande eignet sich daher vorteilhaft zur Ermittlung der Konzentration der nicht assoziiert vorliegenden Teilchen.

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt für die maximale Extinktion dieser Bande im Maximum

$$E = \log I_0/I = c_1 \cdot d \cdot \epsilon \quad (24)$$

E maximale Extinktion

$I_0$  Intensität der eintretenden Strahlung

I Intensität der austretenden Strahlung

$c_1$  (Mol/l) Konzentration der monomer vorliegenden Teilchen

d (cm) durchstrahlte Schichtdicke

$\epsilon$  l · (cm.Mol)<sup>-1</sup> molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

Aus (24) erhält man für die Konzentration der Monomerteilchen:

$$c_1 = \frac{E}{d \cdot \epsilon} \text{ Mol/l} \quad (25)$$

Für die Ermittlung von  $c_1$  ist die Kenntnis des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  Voraussetzung. Er kann erhalten werden, indem man  $\frac{E}{d}$  gegen die Ausgangskonzen-

trationen  $c$  aufträgt und die Kurve auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Die Steigung der Kurve in diesem Konzentrationsbereich ist dann proportional  $\varepsilon$  (vgl. Abb. 15).

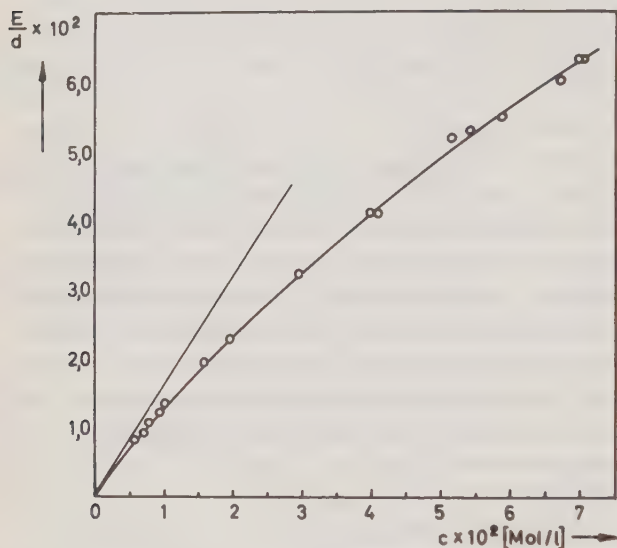


Abb. 15: Zur Ermittlung von  $\varepsilon$  (Cyclobarbitol)  
(Tab. D.10).

Für  $\varepsilon$  ergibt sich  $\varepsilon \approx 1,5 \text{ (cm.Mol)}^{-1}$ , so daß nach (25) die  $c_1$ -Werte bei den drei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden können. Es wird hierbei zur Voraussetzung gemacht, daß sich der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  mit der Temperatur nicht ändert. Diese Annahme hat sich in der Literatur eingebürgert, sie wird aber in neuerer Zeit kritisiert <sup>(2)</sup>. Die unter dieser Voraussetzung erhaltenen Konzentrationen der nichtassoziiert vorliegenden Teilchen sind in Tab. D.11 aufgeführt.

Das in der Lösung vorliegende Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Assoziaten wird durch die schon bekannte Gleichung (22) beschrieben:

$$c = c_1 + 2K_{12}c_1^2 + 3K_{13}c_1^3 + 4K_{14}c_1^4 + \dots$$

Nach dem graphischen Verfahren, das in Kap. B.1.2 geschildert wurde, können die beiden wichtigsten Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  und  $K_{13}$  errechnet werden.

Unabhängig von der Kenntnis des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  können die  $c_1$ -Werte auch mit Hilfe der Gleichungen (5), (10) und (14) erhalten werden. Die nach der Methode <sup>(6)</sup> berechneten Monomerkonzentrationen sind in Tab. 13 aufgeführt.

Wie unter B.1.1 beschrieben wurde, wird zunächst nach (10)  $f$  ermittelt (vgl. Tab. D.12), mit Hilfe der  $f$ -Werte nach (14)  $\bar{\alpha}$  und schließlich aus (5) die  $c_1$ -Werte.

Gleichung (10) muß zu diesem Zweck umgeformt werden in die von HOFFMANN <sup>(13)</sup> angegebene Form:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{c} \int_0^{\epsilon c} \frac{1}{\bar{\epsilon}} d(\epsilon c) \quad \text{oder}$$

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{c} \int_0^{\frac{c \cdot d}{E}} \frac{c \cdot d}{E} d(E/d) \quad (26)$$

Die Integration, die wieder graphisch durchgeführt wurde (Abb. 16), liefert  $f$ -Werte, die bei keiner der drei Temperaturen lineare Abhängigkeit von  $\bar{c}$  nach (17) zeigen (Abb. 17. Vgl. auch Tab. D.13). Ab  $\bar{c} = 3 \cdot 10^{-2} M$  nehmen sie mit steigender Konzentration kaum noch zu und werden schließlich für alle drei Temperaturen nahezu identisch. In Abb. 17 ist außerdem noch die  $f$ - $\bar{c}$  Abhängigkeit eingezeichnet, wie wir sie aus den Molekulargewichten bestimmt haben. Der Vergleich zeigt klar, daß spektroskopisch kleinere  $f$ -Werte erhalten wurden.

Die Prüfung des 2. Grenzgesetzes nach (20), indem  $f$  gegen  $\bar{\alpha}$  ( $\bar{\alpha}$  durch graphische Integration von Gl. 14 (Abb. 18, Tab. D.13)) aufgetragen wurde (Abb. 19) ergibt ein eigenartiges Bild. Die nach (20) geforderte Linearität ist nur für die Temperatur  $t=45^\circ C$  erfüllt. Mit der Steigung  $(-a)=1$  ergibt sich für die mittlere Zähligkeit der Assoziate  $n=2$ . Auch

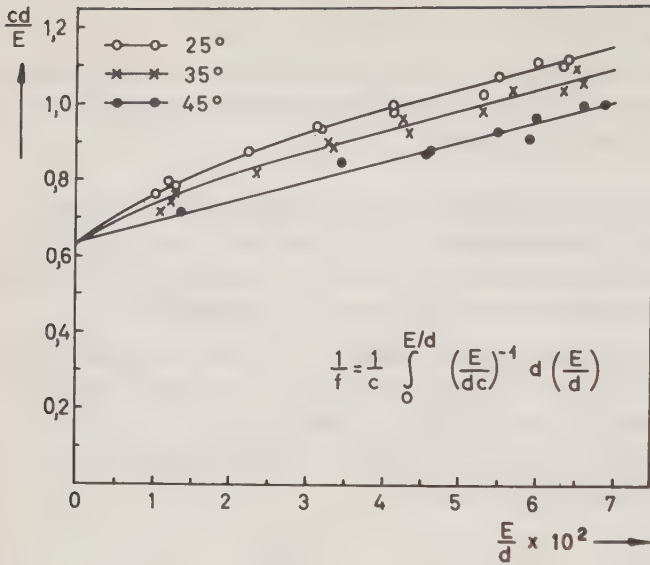


Abb. 16: Ermittlung von  $f$  (Cyclobarbitol)  
(vgl. Tab. D.13)

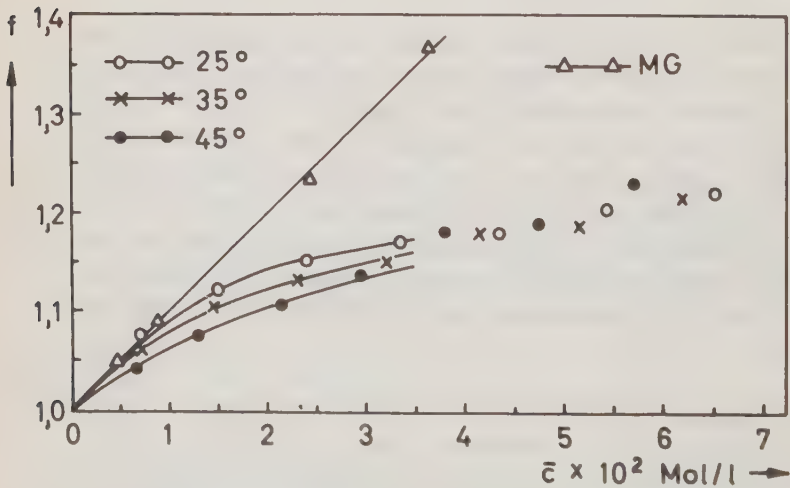


Abb. 17:  $f$  in Abhängigkeit von  $\bar{c}$  (Cyclobarbitol, Tab. D.13)

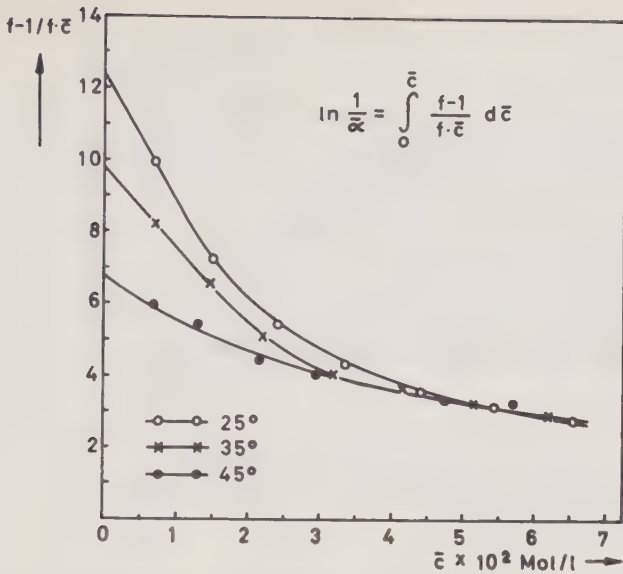


Abb. 18: Graphische Integration von (14) (Cyclobarbitol)  
(vgl. Tab. D.12)

für die beiden tieferen Temperaturen wird im  $\bar{\alpha}$  - Bereich 1-0,9 Linearität erhalten, woraus sich ebenfalls  $n=2$  ergibt. Im Gebiet kleinerer  $\bar{\alpha}$ -Werte aber, wo  $f$  weiter zunimmt und damit auch die Assoziation fortschreitet, erhält man aus der plötzlich kleiner werdenden Steigung (-a) auch eine geringere mittlere Zähligkeit  $n$ . Dies steht ebenfalls im Widerspruch zu den MG-Bestimmungen.

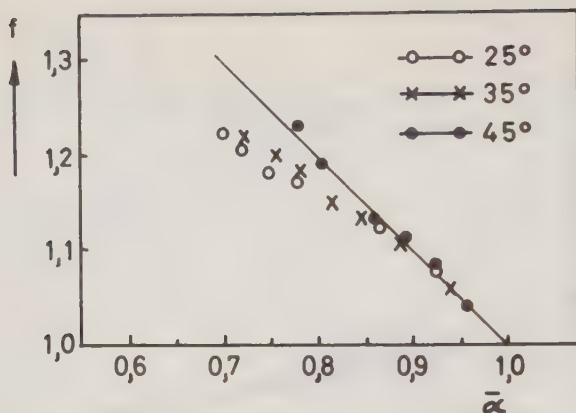


Abb. 19: Ermittlung der Zähligkeit  $n$  der Assoziante (Cyclobarbital)

Die Zähligkeit  $n$  kann nur kleiner werden, wenn im Verlauf der Assoziation  $c_1$  größer wird, was nur der Fall sein kann, wenn die entstandenen Assoziante einen Beitrag zur Absorption der nichtassoziierten Moleküle leisten oder selbst wie Monomere absorbieren.

Denn aus  $f = \frac{c}{\bar{c}}$  und  $\bar{\alpha} = \frac{c_1}{\bar{c}}$  kann  $\bar{c}$  eliminiert werden, so daß man erhält:

$$f = c \frac{\bar{\alpha}}{c_1} \quad (27)$$

$c$  ist durch die Einwaage festgelegt. Die Steigung  $\frac{df}{d\bar{\alpha}}$  in einem  $f$ - $\bar{\alpha}$  Diagramm kann nur kleiner werden, wenn im Verlauf steigender Assoziation  $c/c_1$  kleiner wird. Dies ist aber nur durch zunehmendes  $c_1$  möglich.

Um das ganze etwas anschaulicher zu gestalten, müssen wir an dieser Stelle der Diskussion (Kap. B.4) etwas vorgreifen:

Abb. 1 stellt das Assoziationsmodell dar, wie es für den festen Zustand gemessen wurde <sup>(1)</sup>. In allen nach diesem Modell entstehenden Assoziaten treten immer 2 freie NH-Endgrup-

pen auf, egal ob Dimere, Trimere oder höhere Assoziate vorliegen. Zwei Moleküle sind stets durch zwei H-Brücken miteinander verbunden.

Prinzipiell möglich wäre eine Wechselwirkung zweier Moleküle über nur eine H-Brücke. Die entstehenden Assoziate haben dann  $(n+1)$  freie NH-Endgruppen. Spektroskopisch zwischen den beiden Assoziationsmodellen zu unterscheiden ist nicht möglich, man kann aber versuchen, aus der Temperaturabhängigkeit der Extinktionen die Brückenbindungsenthalpie  $\Delta H$  abzuschätzen. Aus ihrer Größe ist es eventuell leichter möglich zu unterscheiden, ob zwei Cyclobarbitalmoleküle über eine oder zwei H-Brücken verbunden sind.

Die Enthalpie  $\Delta H$  für eine Reaktion  $nA \rightleftharpoons A^n$  mit  $K_{1n} = \frac{A_n}{A^n}$  ist gegeben durch die van't Hoffsche Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (28)$$

Aus der vereinfachten integrierten Form von (28)

$$\log \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{2,3R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (29)$$

kann aus der Steigung eines  $\log K - \frac{1}{T}$  Diagramms die Enthalpie

$$\Delta H = - \frac{\Delta(\log K)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot R \cdot 2,3 \text{ (kcal/Mol)} \quad (30)$$

ermittelt werden.

Um zu einer exakten Aussage über die Zahl der beteiligten H-Brücken zu kommen, wird zunächst bei kleinen Konzentrationen die Enthalpie für die reine Dimerisation berechnet.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen ziehen wir wieder Gleichung (23) heran und tragen  $\frac{c-c_1}{c_1^2}$  als Funktion von  $c_1$  auf. Die Gleichgewichtskon-

stanten  $K_{12}$  können aus den verschiedenen Ordinatenabschnitten

entnommen werden. Die Auftragung nach (23) in Abb. 20 (Meßwerte in Tab. D.14) ergibt einen Kurvenverlauf, aus dem negative Steigungswerte resultieren. Damit werden aber auch die Gleichgewichtskonstanten  $K_{13}$  negativ, was physikalisch sinnlos ist. Die Steigung  $\frac{d(c-c_1/c_1^2)}{dc_1}$  wird aber nur dann nega-

tiv, wenn der Zähler  $(c-c_1)/c_1^2$  im Verlauf der Assoziation kleiner wird und der Nenner  $c_1$  größer. Der Zähler wird kleiner, oder besser ausgedrückt, der Differentialquotient

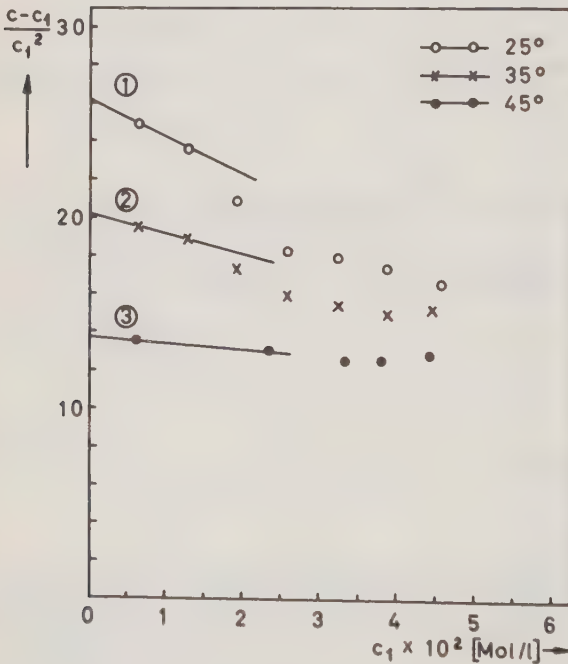


Abb. 20:

$\frac{d(c-c_1)}{d(c_1^2)}$  wird kleiner null, wenn  $dc_1 > 0$  und  $d(c-c_1) < 0$  werden.

In Abb. 21 kann man dies bestätigt finden, wo die Steigung in einem  $(c-c_1)-c_1^2$  Diagramm mit zunehmendem  $c_1$  (und gleich-

zeitig zunehmender Einwaage  $c$ ) abnimmt. Im Gegensatz dazu steht die analoge Auftragung mit  $c$ - und  $c_1$ -Werten aus den MG-Bestimmungen, wie aus Abb. 21 ersichtlich.

Aus diesem Ergebnis muß der Schluß gezogen werden, daß die entstandenen Assoziate einen Beitrag zur Monomerenabsorption leisten. Daher geben die aus den Ordinatenabschnitten ermittelten  $K'_{12}$  - Werte nicht die wirklichen Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  des Monomer-Dimer Gleichgewichts wieder, weil  $c_1$  nicht identisch ist mit der Konzentration der nicht assoziierten Teilchen. Formal kann die Berechnung nach (22) aber trotzdem

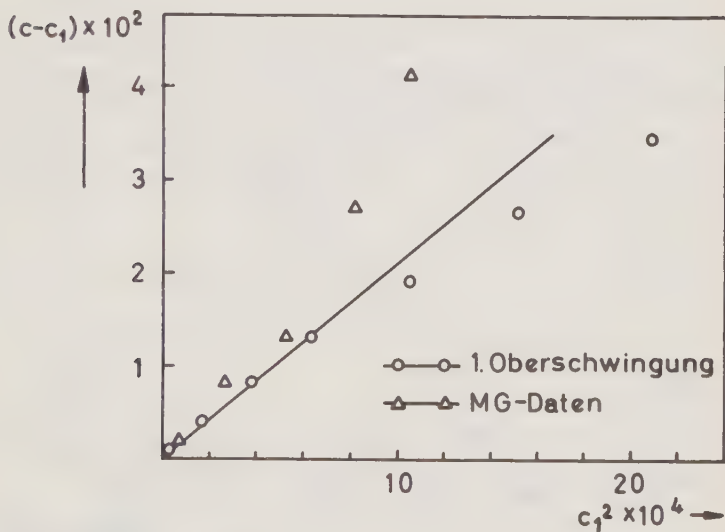


Abb. 21:

durchgeführt werden, da es hier nicht auf die Bestimmung absoluter  $K$ -Werte ankommt, sondern lediglich auf ihre Temperaturabhängigkeit. Mißt man z.B. bei  $25^\circ\text{C}$  einen Wert  $c_1'$ , der sich aus Monomeren  $c_1$  und Assoziaten zusammensetzt, so wird man bei  $45^\circ\text{C}$   $c_1' + c_1''$  erhalten, wo  $c_1''$  die Konzentration von jetzt zusätzlich monomer vorliegenden Teilchen wiedergibt, die bei  $25^\circ\text{C}$  noch assoziiert waren.

Aus den Ordinatenabschnitten wurden folgende Gleichgewichtskonstanten erhalten:

$$(K'_{12})_{25} = 26,2/2 = 13,1 \text{ lMol}^{-1}$$

$$(K'_{12})_{35} = 20/2 = 10 \text{ lMol}^{-1}$$

$$(K'_{12})_{45} = 13,8/2 = 6,9 \text{ lMol}^{-1}$$

Die Steigung der Geraden in Abb. 22 ergibt mit Hilfe von (30) eine Bindungsenthalpie von  $-\Delta H = 1,25 \cdot 10^3 \cdot R \cdot 2,3 \text{ cal/Mol} = 5,7 \text{ kcal/Mol}$ .

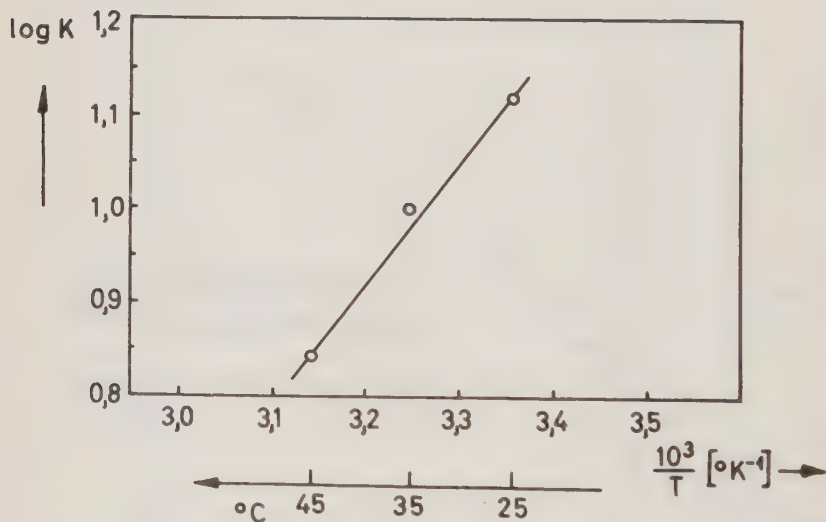


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  (Cyclobarbitol)

Auch im Gebiet höherer Konzentrationen, wo der Assoziationsverlauf wegen negativer Steigungen in Abb. 22 nicht durch die Gleichgewichtskonstanten  $K_{13}$  beschrieben werden kann, ist es möglich, eine mittlere Assoziationsenthalpie  $\Delta \bar{H}$  nach

einem Verfahren von KREUZER <sup>(6)</sup> und MECKE <sup>(14)</sup> abzuschätzen. Das Verfahren beruht auf der Temperaturabhängigkeit der Extinktion.

Aus der integrierten Form der Gleichung (28) kann abgeleitet werden:

$$\ln \frac{(K_{1n})_{T_1}}{(K_{1n})_{T_2}} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{(n-1) (-\Delta \bar{H}) \Delta T}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (31)$$

$$\text{mit } \Delta H = (n-1) \Delta \bar{H}.$$

In (31) bedeuten:

$\Delta H$  die molare Assoziationsenthalpie der Reaktion  $nA \rightleftharpoons A^n$ , und  $\Delta \bar{H}$  die mittlere Assoziationsenthalpie pro Mol Nebenvalenzen, d.h. die Assoziationsenthalpie die frei wird, wenn sich  $N_L$  Moleküle an bereits vorhandene Assoziante anlagern.

$$\text{Man setzt nun } \bar{a} = \exp\left(\frac{\Delta \bar{H} \cdot \Delta T}{R \cdot T_1 \cdot T_2}\right) \quad (32)$$

(32) in (31) eingesetzt ergibt:

$$\frac{(K_{1n})_{T_1}}{(K_{1n})_{T_2}} = \bar{a}^{(n-1)} \quad (33)$$

Gleichung (16) wird für die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  modifiziert:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + (K_{12})_{T_1} c_1 + (K_{13})_{T_1} c_1^2 + \dots + (K_{1n})_{T_1} c_1^{n-1} \quad (34)$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + (K_{12})_{T_2} c_1 + (K_{13})_{T_2} c_1^2 + \dots + (K_{1n})_{T_2} c_1^{n-1} \quad (35)$$

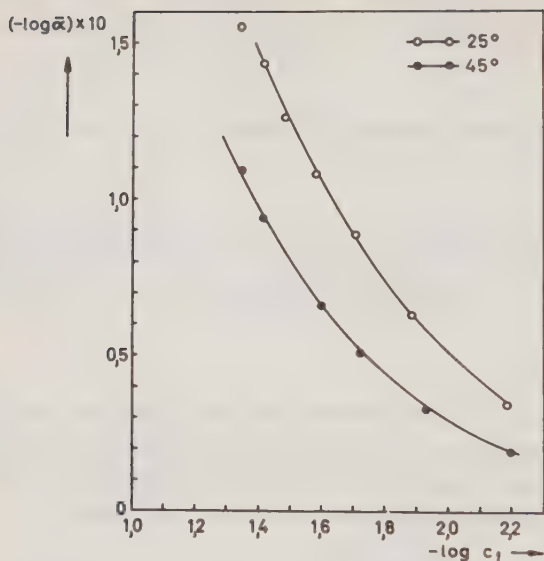


Abb. 23: Ermittlung von  $\Delta \bar{H}$  (Cyclobarbitol)  
(Tab. D.12)

Durch Division von (34) durch (35) bei konstantem  $\frac{1}{\bar{a}}$  erhält man mit der Definitionsgleichung von  $\bar{a}$  (33) die Beziehung:

$$(\bar{a})_{\frac{1}{\bar{a}}} = \frac{(c_1)_{T_2}}{(c_1)_{T_1}} \quad (36)$$

so daß man für die mittlere Assoziationsenthalpie erhält:

$$-\Delta \bar{H} = \frac{T_1 T_2}{\Delta T} R \cdot 2,3 \cdot \log \bar{a} \quad (37)$$

Aus einem  $\log \bar{a} - \log c_1$  Diagramm kann man  $(\log \bar{a})_{1/\bar{a}}$  aus der Verlagerung der Kurven bei 25 und 45°C entnehmen (Abb. 23) und nach (37)  $\Delta \bar{H}$ -Werte berechnen.

Tabelle 4: Zusammenstellung der  $\Delta \bar{H}$ -Werte:

| $-(\log \bar{a}) \cdot 10^{-1}$ | $\log \bar{a}$ | $-\Delta \bar{H} \text{ kcal/Mol}$ |
|---------------------------------|----------------|------------------------------------|
| 0,4                             | 0,27           | 5,8                                |
| 0,7                             | 0,255          | 5,5                                |
| 1,0                             | 0,25           | 5,4                                |
| 1,1                             | 0,245          | 5,3                                |

Ein gewisser Gang der  $\Delta \bar{H}$ -Werte ist festzustellen, indem für höhere Konzentrationen niedrigere  $\Delta \bar{H}$ -Werte erhalten werden.

An dieser Stelle soll noch kurz auf die Übereinstimmung in den  $K_{12}$ -Werten hingewiesen werden: Aus den MG-Messungen wurde eine Gleichgewichtskonstante  $(K_{12})_{37}^0 = 9,5 \text{ lMol}^{-1}$  erhalten, auf spektroskopischem Weg erhalten wir  $(K_{12})_{35} = 10 \text{ lMol}^{-1}$ . Diese Übereinstimmung ist deshalb überraschend, weil wir aus letzteren Messungen geschlossen haben, daß freie NH-Endgruppen in den Assoziaten einen Beitrag zur Monomerenabsorption leisten und damit die spektroskopisch ermittelten Monomerenkonzentrationen  $c_1$  zu hoch sind. Identische Gleichgewichtskonstanten dürften sich in diesem Fall nicht ergeben.

In der Diskussion wird darauf näher eingegangen.

### B.2.3 Untersuchung am System 1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$ :

#### B.2.3.1 Spektren im Grundswingungsbereich:

Der KBr-Preßling zeigt im Bereich der NH-Valenzschwingungen eine sehr breite, intensive Bande bei  $3235\text{ cm}^{-1}$ , eine schwächere, stark überlappte bei  $3130\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $3090\text{ cm}^{-1}$ . Dies sind NH-Valenzschwingungen assoziierter Moleküle (Abb. 24).

Auch bei dieser Substanz treten drei CO-Valenzschwingungen auf. Die bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  ist wieder scharf, die beiden anderen bei  $1710$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  breit.

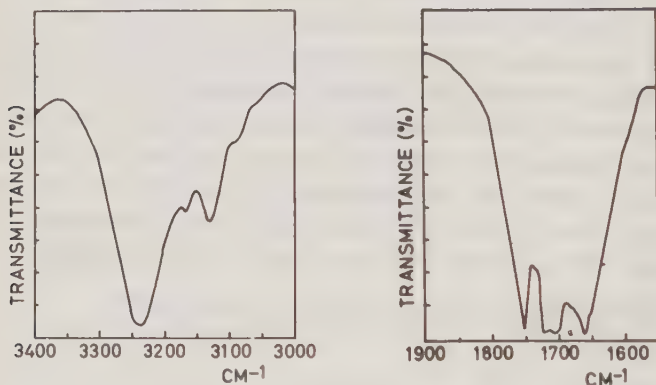


Abb. 24: UR-Spektren von 1-Methyl-barbital (in KBr)

In Lösungen verschiedener Konzentrationen können die Assoziationsverschiebungen der Banden wieder gut verfolgt werden. Stark verdünnte Lösungen (0,004 molar) zeigen die Valenzschwingungen der NH-Gruppen nicht assoziierter Moleküle bei  $3385\text{ cm}^{-1}$ , die Carconylschwingungen bei 1750, 1715 und  $1685\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum einer 0,04 mol. Lösung tritt bei  $3215\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Assoziationsbande auf, deren Intensität sich mit zunehmender Konzentration verstärkt (Abb. 25). Außerdem erscheint eine weitere Assoziationsbande bei  $3095\text{ cm}^{-1}$ .

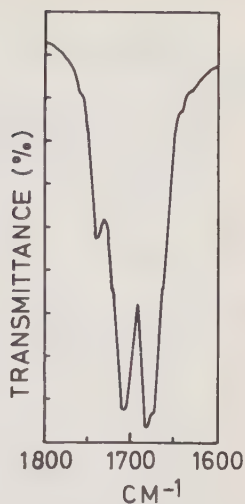
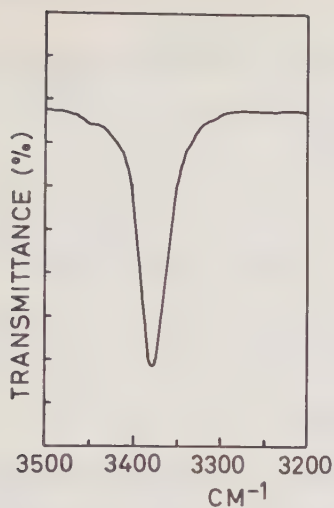
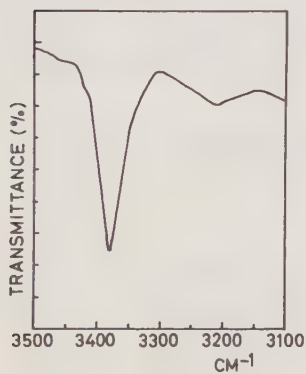
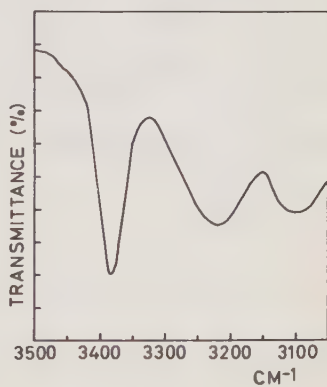


Abb. 25: 1-Methyl-barbital (0,004 molar in  $\text{CHCl}_3$ ) im UR-Grundschwingungsbereich



0,04 molar



0,2 molar

Tabelle 5: Zusammenstellung der NH- und CO-Absorptionsbanden:

| $\nu$ -NH |                   |       |        | $\nu$ -CO   |                            |
|-----------|-------------------|-------|--------|-------------|----------------------------|
| KBr       | CHCl <sub>3</sub> |       |        | KBr         | CHCl <sub>3</sub> (0,004)m |
|           | 0,2m              | 0,04m | 0,004m |             |                            |
|           | 3385              | 3385  | 3385   | 1750 scharf | 1750                       |
| 3235      | 3215              | 3215  | -      | 1710 breit  | 1715                       |
| 3130      | 3095              | -     | -      | 1660 breit  | 1685                       |
| 3090      |                   |       |        |             |                            |

alle  
scharf

### B.2.3.2 Quantitative Untersuchungen:

Die quantitativen Untersuchungen des Assoziationsgleichgewichtes wurden ebenfalls im 1. Oberschwingungsgebiet durchgeführt. Die Meßmethodik war dieselbe wie unter B.2.2.2 beschrieben. Die Absorptionsbande der NH-Gruppen trat wie beim Cyclobarbitol bei  $\lambda_{\max} = 1,510 \mu$  auf (Meßwerte vgl. Tab. D.15).

Die MG-Messungen (B.1.3) ergaben einen Assoziationsverlauf, der durch die Gleichgewichtskonstante  $(K_{12})_{37^\circ} = 2,51 \text{ lMol}^{-1}$  beschrieben werden konnte, so daß nur mit einem Monomer-Dimer Gleichgewicht zu rechnen ist.

Folgende Gleichungen legen dieses Gleichgewicht fest:

$$c = c_1 + 2c_2 \quad (1)$$

$$2c_1 \rightleftharpoons c_2; \quad K_{12} = \frac{c_2}{c_1^2} \quad (6)$$

$$\frac{E}{d} = c_1 \epsilon \quad (25)$$

In den Gleichungen sind  $\epsilon$ ,  $c_2$  und  $K_{12}$  unbekannt.

Aus (1) erhält man:

$$c_2 = \frac{c - c_1}{2} \quad (38)$$

(38) in (6) eingesetzt ergibt:

$$K_{12} = \frac{c - c_1}{2 c_1^2} \quad (39)$$

$c_1$  kann wieder nach (25) aus der gemessenen Extinktion zu  $c_1 = \frac{E}{d \cdot \epsilon}$  erhalten werden. Setzt man diesen Wert für  $c_1$  in (39) ein, so erhält man unter gleichzeitiger Umformung eine Gleichung für die Gleichgewichtskonstante  $K_{12}$ :

$$\frac{E}{d} = \frac{\epsilon^2 c d / E}{2 K_{12}} - \frac{\epsilon}{2 K_{12}} \quad (40)$$

Liegt ein alleiniges Monomer-Dimer Gleichgewicht vor, so muß beim Auftragen von  $E/d$  gegen  $cd/E$  eine Gerade erhalten werden, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt die beiden Unbekannten  $\epsilon$  und  $K_{12}$  erhalten werden können.

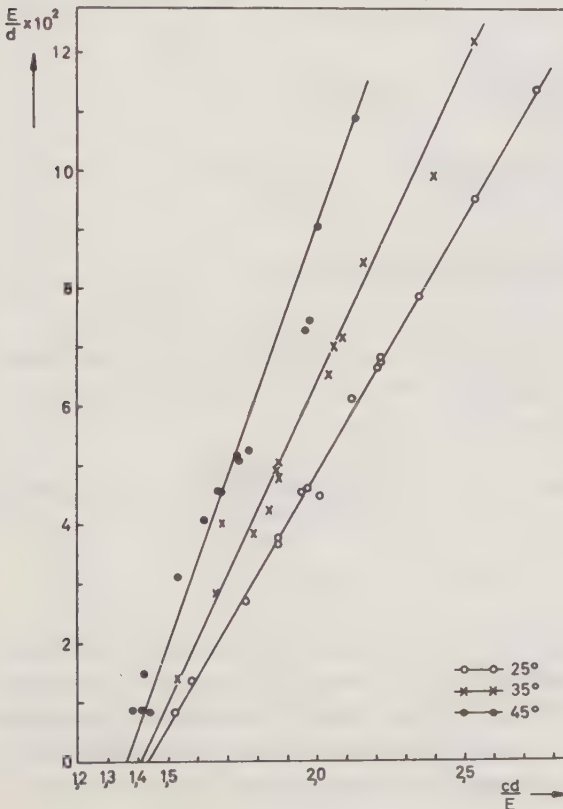


Abb. 26:  
Prüfung von  
(40): 1-Methyl-  
barbital

Nach Abb. 26 ergibt sich für alle drei Temperaturen die geforderte Gerade. Zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten ziehen wir zweckmäßig die Abszissenschnittpunkte der Geraden heran, für die gilt:  $\epsilon = \frac{1}{cd/E}$  (41)

Aus der Darstellung kann man entnehmen:

$$(\epsilon)_{25} = 1/1,43 = 0,7 \text{ l}(\text{cm Mol})^{-1};$$

$$(\epsilon)_{35} = 1/1,41 = 0,71 \text{ l}(\text{cm Mol})^{-1};$$

$$(\epsilon)_{45} = 1/1,36 = 0,735 \text{ l}(\text{cm Mol})^{-1};$$

Die Extinktionskoeffizienten sind nicht konstant. Die Abweichungen sind aber nicht größer als 5%, was experimentell zu vertreten ist.

Die Gleichgewichtskonstanten werden aus den Steigungen  $a$  der Geraden nach  $K_{12} = \epsilon^2/2a$  erhalten.

$$(K_{12})_{25} = \frac{49 \cdot 10^{-2}(2,6-1,9)}{2 \cdot 10^{-2}(10-4)} = 2,86 \text{ lMol}^{-1};$$

$$(K_{12})_{35} = \frac{50,2 \cdot 10^{-2}(2,2-1,55)}{2 \cdot 10^{-2}(8,5-1,5)} = 2,33 \text{ lMol}^{-1};$$

$$(K_{12})_{45} = \frac{54 \cdot 10^{-2}(2,0-1,75)}{2 \cdot 10^{-2}(9-5,5)} = 1,93 \text{ lMol}^{-1};$$

Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten, die durch (28) gegeben ist, kann nach (30) die Assoziationsenthalpie  $-\Delta H$  bestimmt werden (Abb. 27,b):

$$-\Delta H = \frac{d(\log K)}{d(\frac{1}{T})} \cdot R \cdot 2,3 = \frac{(0,525-0,250) \cdot 10^3}{(3,45-3,10)} \cdot 2,3 \cdot 1,98 \text{ cal/Mol}$$

$$-\Delta H = 3,5 \text{ kcal/Mol}$$

Die Erfüllung der Gleichung (40) ist ein weiterer Hinweis, daß das Assoziationsverhalten dieser Substanz im Konzentrationsbereich 0-0,33 Mol/l durch reine Dimerisation beschrieben werden kann. Zu einem Vergleich zweier voneinander völlig unabhängiger Auswertungsmethoden kommt man, wenn man die

mittlere Zähligkeit  $f$  einmal nach der KREUZER-Formel (26) und zum anderen aus der Definitionsgleichung  $f = \frac{c}{c}$  (2) berechnet:

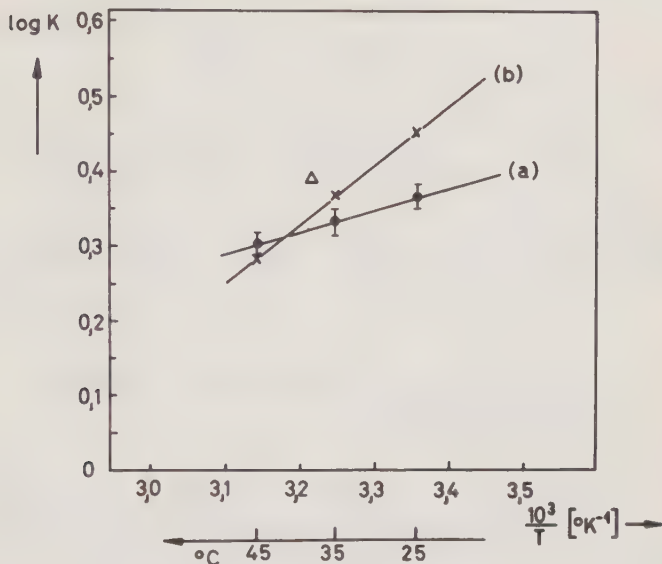


Abb. 27: Ermittlung der Assoziationsenthalpie

b) 1-Methylbarbital;  $\Delta$  :  $\log K_{12}$  aus MG-Messungen;

a) vgl. Kap. C.2.3

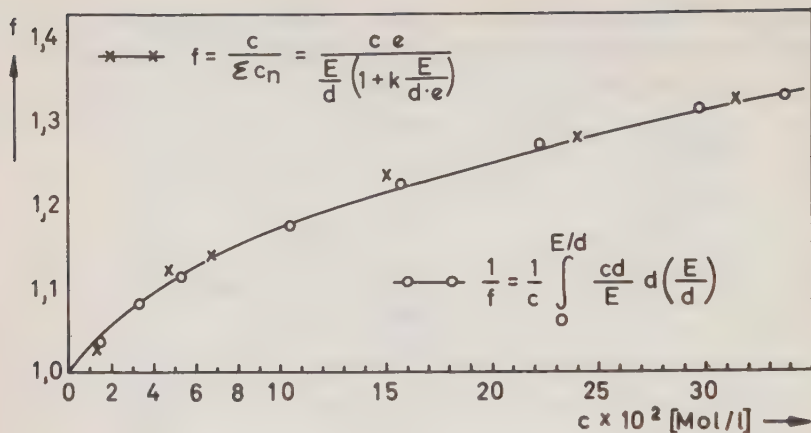


Abb. 28: Vergleich von  $f$ , nach (26) und (2) erhalten (1-Methyl-barbital).

Setzt man nämlich in (2) für  $c_n = c_1 + Kc_1^2$ , d.h. berücksichtigt man nur Monomere und Dimere (mit der oben erhaltenen Gleichgewichtskonstanten  $(K_{12})_{25} = 2,86 \text{ lMol}^{-1}$ ), so werden  $f$ -Werte erhalten, wie sie in Abb. 28 eingezeichnet sind. Man erkennt, daß die nach (2) berechneten  $f$ -Werte ausgezeichnet mit den aus (26) ermittelten, die übrigens frei sind von der Unsicherheit in der Extrapolation auf  $\Sigma$ , übereinstimmen. Diese Übereinstimmung sehen wir als weiteren Hinweis dafür an, daß für die Assoziation dieser Substanz ein alleiniges Monomer-Dimer Gleichgewicht vorliegt. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Konzentrationen als 0,33 Mol/l höhere Assoziate als Dimere auftreten.

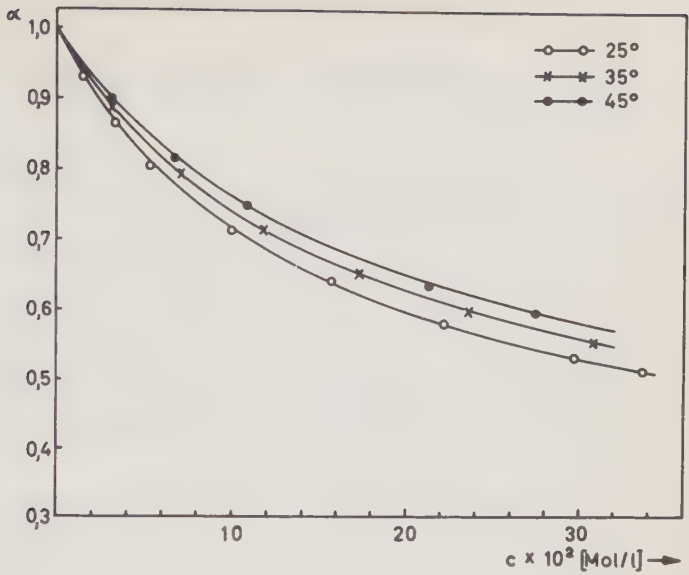


Abb. 29: Bruchteil der Monomeren in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration (1-Methyl-barbital)

### B.3 Untersuchungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie:

#### B.3.1 Allgemeine Zusammenhänge zwischen Resonanzfrequenz und Acidität eines Protons:

In neuester Zeit bedient man sich zum Nachweis von Wasserstoffbrücken in steigendem Maße der Protonenkernelnresonanz, seit ARNOLD und PACKARD (15), LIDDEL und RAMSEY (16) am Äthanol eine deutliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des OH-Protonensignals festgestellt haben. Für diese Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von den Variablen Temperatur und Konzentration wurde die Assoziation des Äthanol über H-Brücken verantwortlich gemacht, da sich mit steigendem Äthanolgehalt einer  $\text{CCl}_4$ -Lösung das Resonanzsignal nach tieferem Feld verschob.

Diese Assoziationsverschiebung, die inzwischen auch bei vielen anderen Substanzen beobachtet wurde (Alkohole, Carbonsäuren, Amine, Phenole usw.) rührt her von einer elektrostatischen Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den die H-Brücke ausbildenden Partnern (17), z.B.  $\text{C}=\text{O}$  als Acceptor und  $\text{N}-\text{H}$  als Protonendonator. Die Anziehung des Protons durch den Acceptor hat zur Folge, daß die  $\text{N}-\text{H}$  Bindung aufgeweitet und die Elektronendichte am Ort des Protons stark vermindert wird. Beide Effekte führen zu einer verminderten diamagnetischen Abschirmung des Wasserstoffkerns, der jetzt eine Resonanz aufweist, die bei tieferem Feld liegt als das Signal einer nicht über H-Brücken gebundenen  $\text{NH}$  Gruppierung.

Die Resonanzfrequenz von Protonen hängt ab von der "chemischen Umgebung", in der sie sich befinden. Diese Abhängigkeit kommt deshalb zustande, weil die äußere konstante Magnetfeldstärke  $H_0$  am Ort des Kerns durch einen strukturabhängigen Beitrag  $\sigma H_0$  beeinflusst wird, der dem äußeren Feld proportional ist:

$$H_{\text{eff}} = H_0(1 - \sigma)$$

Diese Kernabschirmung, dargestellt durch die magnetische Abschirmungskonstante  $\sigma$ , hat mehrere Ursachen:

Die Feldstärke wird einmal verändert durch den im Meßgut

stets vorhandenen Diamagnetismus, der sich experimentell bestimmen läßt. Zu einer zusätzlichen inneren diamagnetischen Abschirmung des Kerns kommt es durch die Rotation der Elektronen im äußeren Magnetfeld. Durch diese Rotation wird ein magnetisches Moment induziert, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist und dieses daher schwächt. Das Resonanzsignal des Protons tritt daher erst auf, wenn  $H_0$  verstärkt wird. Diese verstärkte Abschirmung der Kerne hat also eine diamagnetische Verschiebung des Resonanzsignals nach höherem Feld zur Folge.

Ferner geht in  $\sigma$  ein temperaturunabhängiger paramagnetischer Anteil ein, der große Ausmaße annehmen kann, wenn der Resonanzkern mit Nachbaratomen oder anderen Bindungspartnern bastardisiert ist <sup>(18)</sup> und seine Elektronendichte stark verändert wird. Elektronegativere Nachbaratome reduzieren z.B. die Elektronendichte am betrachteten Atom, die Abschirmung dieses Kerns wird dadurch vermindert und das Resonanzsignal tritt bei tieferem Feld auf. Elektropositivere Atome bewirken den gegenteiligen Effekt.

Dieser Zusammenhang zwischen der Elektronendichte am Atom und seiner chemischen Verschiebung müßte eigentlich erwarten lassen, daß mit zunehmender Acidität von Protonen ihre Resonanzsignale nach immer tieferem Feld verschoben werden. Im allgemeinen kann das experimentell bestätigt werden. Es zeigt sich allerdings, daß die Signale von Carboxyl- und Aldehydgruppen sehr nahe beieinander liegen, obwohl die Acidität letzterer wesentlich geringer ist. Es könnten hier weitere Beispiele aufgeführt werden <sup>(19)</sup>; besonders eindrucksvoll ist das Beispiel des Äthanols, dessen Resonanzsignal in sehr verdünnten  $CCl_4$ -Lösungen (OH-Signal) bei noch höherem Feld als das der  $CH_3$ -Gruppe erscheint.

Die chemische Verschiebung wird in einer Größe  $\delta$  angegeben, die definiert wird zu <sup>(21)</sup>:

$$\delta = \frac{H - H_R}{H_R} \cdot 10^6, \text{ wo } H \text{ die Resonanzfeldstärke der unter-}$$

suchten Probe und  $H_R$  die Resonanzfeldstärke einer Bezugssubstanz bedeuten (für andere Definitionen von  $\delta$  vgl. <sup>(2)</sup> und <sup>(19)</sup>).

Es ist üblich,  $\delta$  in der "Einheit"  $10^{-6}$  oder ppm (parts per million) anzugeben. Als Bezugssubstanzen wählt man besonders leicht zugängliche Substanzen, die strukturell verwandt sind mit den untersuchten Proben. Häufig ist dies jedoch nicht möglich, da die Lage des Resonanzsignals eines Standards durch die Anwesenheit der anderen Komponenten in der Lösung beeinflußt wird. Mit Vorteil bedient man sich des Tetramethylsilans als Standard, da diese Substanz chemisch besonders inert ist. Sie kann als innerer Standard in die zu untersuchende Lösung eingebracht werden oder getrennt von ihr, aber gleichzeitig mit ihr gemessen werden.

$\delta$  erhält ein negatives Vorzeichen, wenn das Signal des zu untersuchenden Protons bei einer kleineren Feldstärke als das des Standards auftritt. Tritt es dagegen bei höherer Feldstärke auf, so wird die chemische Verschiebung des Protons  $\delta$  positiv.

### B.3.2 Untersuchungen am System 1-Methyl-barbital/ $\text{CDCl}_3$ :

Die Spektren wurden bei einer Frequenz von 60 MHz mit einem VARIAN A 60 A Kernresonanzgerät bei  $35^\circ\text{C}$  aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CDCl}_3$  (fa. Merck, Darmstadt) verwendet. Das Meßvolumen betrug 0,4 ml auch in den Fällen, wo stark verdünnte Lösungen gemessen wurden.

Kleinere Konzentrationen als 0,06 molar wurden mindestens 150mal hintereinander aufgenommen ("cat-Verfahren"), um Banden ausreichender Intensität zu erhalten.

Als Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard.

In allen Spektren trat eine breite, nicht sehr intensive Bande auf, deren Lage eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit zeigte und die nach dem Deuterieren verschwand. Sie wird dem Resonanzsignal der NH-Protonen zugeordnet. Diese Bande ist in Spektren stark verdünnter Lösungen, in denen die Substanzen weitgehend monomer vorliegen, nicht mehr aufzufinden. Es ist bekannt, daß Säureamide NH-Signale ergeben, die

sehr breit und ohne Feinstruktur sind <sup>(21)</sup>. Die starke Linienverbreiterung rührt vom Kernspin des <sup>14</sup>N-Isotops her, das sich wie ein elektrischer Quadrupol verhält. Die Resonanz des an den Stickstoff gebundenen Protons hängt daher ab von den verschiedenen möglichen Quantenzuständen, die der <sup>14</sup>N-Kern einnehmen kann.

Wir haben schon erwähnt, daß in allen Spektren nur ein Resonanzsignal auftritt, das NH-Protonen zugeschrieben werden kann. Der Protonenaustausch zwischen Monomeren und Oligomeren vollzieht sich daher sehr rasch und keines der Oligomeren hat eine größere mittlere Lebensdauer als  $10^{-3}$  Sekunden <sup>(20)</sup>.

Tabelle 6: Zusammenstellung der gemessenen chemischen Verschiebung  $\delta$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  für die Substanz B:

| $c \cdot 10^{-2} (\text{Mol/l})$                            | $-\delta (\text{von TMS}_1) (\text{ppm})$ |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 2,44 (cat)                                                  | Bande im Spektrum nicht festzustellen     |
| 6,50 (cat)                                                  | 8,6                                       |
| 13,4                                                        | 8,63                                      |
| 25,8                                                        | 8,98                                      |
| 50,6                                                        | 9,23                                      |
| 93,0                                                        | 9,27                                      |
| reine Substanz am<br>Schmelzpunkt ( $190^{\circ}\text{C}$ ) | 9,25                                      |

#### B.3.2.1 Auswertung der Meßergebnisse:

Legt man für 1-Methyl-barbital das Assoziationsmodell alleiniger Dimerisation zugrunde - vgl. die Kapitel B.1.3, B.2.3.2 - so wird die Lage des Protonensignals durch die Gleichung bestimmt <sup>(20)</sup>:

$$\delta = \alpha \delta_M + (1-\alpha) \delta_D \quad (42)$$

wo  $\alpha = c_1/c$  der Bruchteil der ungebundenen NH-Protonen,  $\delta_M$  die Resonanzfrequenz der Monomeren  $c_1$  und  $\delta_D$  die Resonanz-

frequenz der Dimeren bedeuten, die beide von der Konzentration unabhängig sind.

Das Monomer-Dimer Gleichgewicht läßt sich dann mit Hilfe der NMR-Daten beschreiben zu:

$$\delta = \frac{c_1 \delta_M + 2\delta_D K_{12} c_1^2}{c} \quad (43)$$

oder

$$\delta = \alpha \delta_M + 2K_{12} \delta_D \alpha c_1 \quad (20) \quad (44)$$

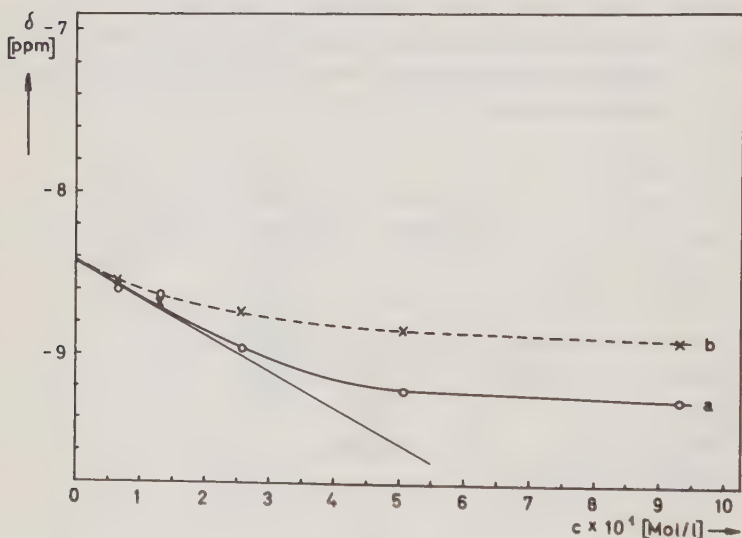


Abb. 30: Vergleich berechneter (b) mit gemessenen (a)  $\delta$ -Werten.

Gleichung (44) enthält zu viele Unbekannte, um  $K_{12}$  aus NMR-Daten berechnen zu können, nämlich  $\delta_M, c_1$  und  $\delta_D$ . Man kann aber zur Auswertung so vorgehen, daß man  $\alpha, c_1$  und  $K_{12}$  den UR-Messungen entnimmt und in (44) einsetzt. Man erhält so berechnete  $\delta$ -Werte, denen das Monomer-Dimer Gleichgewicht zugrunde liegt und die mit den experimentell erhaltenen ver-

glichen werden können. Stimmen die nach beiden Methoden ermittelten Werte überein, so wäre auch hier der Beweis für reine Dimerisation erbracht.

In (44) treten die chemischen Verschiebungen der Monomeren  $\delta_M$  und der Dimeren  $\delta_D$  auf, die experimentell bestimmt werden müssen. Erstere wird durch Extrapolation der gemessenen chemischen Verschiebung auf unendliche Verdünnung erhalten (Abb. 30,a). Wir erhalten einen Wert von  $-\delta_M = 8,4$  ppm.

Die chemische Verschiebung der Dimeren (oder vielleicht auch Polymeren) kann nur angenähert bestimmt werden. Die feste Substanz, die vollkommen assoziiert ist, kann nicht spektroskopiert werden, da Festkörper keine hoch aufgelösten Resonanzsignale ergeben. In der NMR-Spektroskopie ist es daher üblich, den Wert der chemischen Verschiebung etwas oberhalb des Schmelzpunktes der Substanz gleich  $\delta_P$  zu setzen. Es ergibt sich ein Wert von  $\delta_P = \delta_D = -9,25$  ppm.

Damit sind alle Unbekannten in (44) ermittelt; die  $\alpha$ -Werte wurden der Abb. 29 entnommen, bzw. aus  $c = c_1 + 2 \cdot 2,33 c_1^2$  berechnet (vgl. Kap. B.2.3.2) und in (44) eingesetzt. Es ergeben sich folgende Resultate:

Tabelle 7: Zur Auswertung von (44):

| $c \cdot 10^{-2} (\text{Mol/l})$ | $\alpha$ | $1-\alpha$ | $-\delta_M$ | $-\delta_D = \delta_P$ | $-\delta_{\text{berechn.}}$ |
|----------------------------------|----------|------------|-------------|------------------------|-----------------------------|
| 6,5                              | 0,805    | 0,195      | 8,4         | 9,25                   | 8,55                        |
| 13,4                             | 0,695    | 0,305      | 8,4         | 9,25                   | 8,67                        |
| 25,8                             | 0,580    | 0,420      | 8,4         | 9,25                   | 8,74                        |
| 50,6                             | 0,475    | 0,525      | 8,4         | 9,25                   | 8,85                        |
| 90,3                             | 0,378    | 0,622      | 8,4         | 9,25                   | 8,91                        |

$\delta_{\text{ber.}}$  wurde als Funktion von  $c$  in Abb. 30,b aufgetragen. Zum Vergleich sind die experimentell ermittelten Werte der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{exp}}$  mit eingezeichnet. Nur im Gebiet kleiner Konzentrationen kann ausreichende Übereinstimmung festgestellt werden. Im Gebiet höherer Konzentrationen treten erhebliche Abweichungen auf, aus denen wir schließen müssen, daß kein alleiniges Monomer-Dimer Gleichgewicht mehr

vorliegt. Allerdings ist zu bedenken, daß in die extrapolierten Werte der chemischen Verschiebungen große Unsicherheiten eingehen. Dies gilt besonders für die Verschiebung der Assoziate  $\delta_P$ , die bei 190°C erhalten wurde, was nahe an der Leistungsgrenze des Gerätes liegt.

Bilden sich höhere Assoziate als Dimere, so ist  $\delta_D \neq \delta_P$  und es muß ein anderes Auswerteverfahren herangezogen werden. Wir beschränken uns zunächst auf das Gebiet kleiner Konzentrationen bis unendliche Verdünnung ( $c \leq 0,2$  molar). HUGGINS, PIMENTEL und SHOOLERY (22) konnten zeigen, daß im Gebiet unendlicher Verdünnung, wo man annehmen kann, daß nur Monomere und Dimere vorliegen, die Gleichgewichtskonstante  $K_{12}$  proportional der Steigung im Ordinatenschnittpunkt eines  $\delta, c$  - Diagramms ist.

$$\left(\frac{d\delta}{dc}\right)_{c=0} = 2K_{12}\Delta_d \quad (45)$$

$\delta$  bedeutet hier wieder die experimentell ermittelte chemische Verschiebung,  $c$  ist wieder die Einwaage der Substanz und  $\Delta_d = \delta_D - \delta_M$  (46) die Differenz der chemischen Verschiebungen der Dimeren und der Monomeren.  $\delta_M$  kann wieder nur aus dem Diagramm (durch Extrapolation auf  $c=0$ ) erhalten werden.  $\delta_D$  kann wegen  $\delta_P \neq \delta_D$  aus den NMR-Daten allein nicht ermittelt werden, aber eine Abschätzung gelingt, wenn die Messungen im UR herangezogen werden:

Die Verschiebung  $\Delta\nu$  der Valenzschwingungsbande eines Protonendonators im UR-Spektrum ist bei der Assoziatbildung umso ausgeprägter, je größer und bindungsmäßig stärker die Assoziate sind (23), (24).

Unsere UR-Messungen (vgl. Abb. 25 und Tabelle 5) ergaben  $\nu_{NH} = 3385 \text{ cm}^{-1}$  für die Monomeren und zwei Assoziatbanden bei 3240 und 3130  $\text{cm}^{-1}$  (KBr). Das ergibt eine Gesamtverschiebung der höchsten gebildeten Assoziate um  $3385 - 3130 \text{ cm}^{-1} = 255 \text{ cm}^{-1} = \Delta\nu_P$ . Die Assoziatbande bei 3240  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir den Dimeren zu, weil sie bei Konzentrationen auftritt, wo eindeutig nur Dimere als Assoziate vorliegen. Diese Assoziatbande erfährt gegenüber der Monomerenbande eine Verschiebung um  $\Delta\nu_D = 3385 - 3240 = 145 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung der Dimeren steht im Verhältnis von  $\frac{145}{255} = 0,57$  zur Gesamtverschiebung  $\Delta\nu_P$  der höheren Polymeren.

Die Ermittlung von  $\Delta_D$  aus (45) (46) geht so vor sich, daß man eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Assoziante im NMR-Spektrum und der Verschiebung der Valenzschwingungsbande  $\Delta \nu_{NH}$  der Assoziante im UR-Spektrum annimmt (22). Diese Annahme ist willkürlich, sie konnte aber experimentell häufig bestätigt werden (25), (26).

Dies bedeutet dann für unsere NMR-Messungen, daß bei einer Gesamtverschiebung von  $\Delta_P = \delta_P - \delta_M = -9,25 + 8,4 = -0,85$  ppm der Bruchteil  $-\delta_D = 0,57 \cdot (-0,85)$  ppm =  $-0,485$  ppm auf die Verschiebung der Dimeren entfällt. Setzt man diesen Wert, zusammen mit  $\delta_M = -8,4$  ppm in (45) ein, so ergibt sich für  $K_{12}$ :

$$K_{12} = \left( \frac{d\delta}{dc} \right)_{c=0} \frac{1}{2\Delta_D} = \frac{-(9,6-8,4)}{-(5,1-0)} \frac{10}{2,0,485} = 2,43 \text{ lMol}^{-1}$$

in guter Übereinstimmung mit der aus den UR-Daten ermittelten Gleichgewichtskonstanten.

### B.3.3 Untersuchungen an Cyclobarbitol/ $CDCl_3$ :

Wir haben versucht, auch Cyclobarbitol NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Sehr erschwert wurden die Messungen durch die geringe Löslichkeit der Substanz in  $CHCl_3$ . Der Molenbruch einer gesättigten Cyclobarbitollösung war lediglich  $X = 0,565 \cdot 10^{-2}$ . Sämtliche Messungen mußten nach dem "cat"-Verfahren (cat=Computer of Average Transients) durchgeführt werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens können an sich von mg-Mengen brauchbare Spektren erhalten werden, indem das Spektrum mehrere Male hintereinander aufgenommen und gespeichert wird.

Die Schwankungen des Untergrundes werden dadurch weitgehend ausgeglichen, während sich die Probensignale summieren. Quantitativ auswertbar sind aber solche Spektren nur, wenn während der gesamten Meßdauer (in unserem Fall wurden alle Messungen mindestens 200 mal wiederholt, was ungefähr 15 Stunden dauerte) die Temperatur und vor allem das Magnetfeld extrem konstant bleiben.

### B.3.3.1 Meßergebnisse und Auswertung:

Tabelle 8: Gemessene chemische Verschiebungen  $\delta$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  der Substanz Cyclobarbitol:

| $c \cdot 10^{-2} (\text{Mol/l})$ | $-\delta (\text{ppm})$ |
|----------------------------------|------------------------|
| 1,67                             | 8,28                   |
| 4,37                             | 8,85                   |
| 5,07                             | 9,13                   |
| 6,95                             | 8,52                   |
| 7,33                             | 8,45                   |

In Abb. 31 sind die Werte aufgetragen. Die Folge der Meßwerte ist eigenartig, da bei  $c = 0,05 \text{ Mol/l}$  ein Minimum durchlaufen wird.

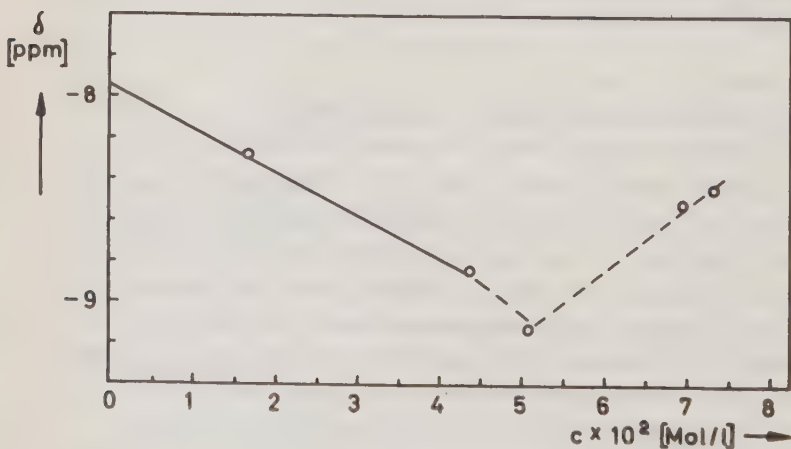


Abb. 31

Ein solches Minimum der Assoziationsverschiebung mit der Konzentration wird in der Literatur auch an Essigsäure (19) beschrieben. Der Verlauf wird dort so interpretiert, daß die dimeren der Essigsäure stabiler als die höheren Assoziante sind und damit bei tieferem Feld in Resonanz treten. Das Minimum stellt dann die chemische Verschiebung  $\delta_D$  der dimeren dar. Übernehmen wir diese Vorstellung auf unsere

Messungen, d.h. ordnen wir das Minimum der chemischen Verschiebung ebenfalls den Cyclobarbitol-Dimeren zu, so kann nach (45)  $K_{12}$  berechnet werden. Aus der Extrapolation von  $\delta$  auf  $c=0$  erhält man den Wert der chemischen Verschiebung der Monomeren zu  $\delta_M = -7,9$  ppm,  $\delta_D$  aus dem Minimum ergibt sich zu  $\delta_D = -9,1$  ppm, so daß für K erhalten wird (Abb. 31):

$$K_{12} = \left( \frac{d\delta}{dc} \right)_{c=0} \frac{1}{2\Delta} = \frac{-(8,8-7,9) \cdot 10^2}{4 \cdot 2 \cdot (-1,2)} = 9,4 \text{ lMol}^{-1}.$$

Der Wert dieser Konstanten und vor allem ihre Ermittlung kann nicht ohne Kritik bleiben:

Kritisiert werden muß vor allem die Wahl der chemischen Verschiebung für die Dimeren  $\delta_D = -9,1$  ppm, die willkürlich ist. Denn es ist zur Voraussetzung gemacht worden, daß höhere Assoziate als Dimere weniger stabil sein und bei höherem Feld absorbieren sollen. Dies steht im Widerspruch zu den UR-Messungen dieser Substanz, wo zwei Assoziatbanden bei 3200 und 3085  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden (Abb. 14). Letztere muß nach der Regel von BADGER und BAUER <sup>(27)</sup> höheren und stabileren Assoziaten zugeordnet werden, da sie erst mit steigenden Konzentrationen auftaucht (im NMR-Spektrum sollten diese Assoziate ein Resonanzsignal  $\delta_P$  ergeben, das bei tieferem Feld als  $\delta_D$  liegt, wenn eine lineare Beziehung zwischen der Assoziationsverschiebung im NMR und der Verschiebung der NH-Valenzschwingungsbande im UR bestehen soll).

Die oben erwähnte Regel <sup>(27)</sup> ist allerdings nicht streng gültig, sondern lediglich als Faustregel zu betrachten. Sie läßt sich angenähert anwenden auf Phenole <sup>(2)</sup>, versagt aber z.B. vollständig bei Carbonsäuren.

Beim Vergleich der UR-Daten mit den MG-Messungen haben wir schon auf die Übereinstimmung in den Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  hingewiesen. Die NMR-Messungen ergeben nun ebenfalls, allerdings unter den oben erwähnten Annahmen, eine Konstante, die vergleichbar ist mit den beiden anderen. Die drei gänzlich voneinander verschiedenen Meßmethoden ergeben also dasselbe Resultat für das Monomer-Dimer Gleichgewicht des Cyclobarbitols in Chloroform. In der folgenden Diskussion gehen wir näher

darauf ein, wie eine solche Übereinstimmung mit der Tatsache in Einklang zu bringen ist, daß freie NH-Endgruppen in den Assoziaten einen Beitrag zur Monomerenabsorption leisten, der in die NMR- und UR-Absorptionsmessungen eingeht.

## B.4 Diskussion der Assoziationsmodelle:

### B.4.1 Sterische und strukturelle Betrachtungen an den beiden untersuchten Substanzen:

Der Struktur der Barbitursäuren liegt der Grundkörper des Pyrimidins zugrunde, dessen aromatischer Charakter durch die Einführung von drei OH-Gruppen in 2,4 und 6 Stellung vollkommen verloren gegangen ist. Die Acidität dieser Säuren wurde lange Zeit auf ein tautomeres Gleichgewicht zwischen einer reinen Lactamform I und zwei Lactimformen II und III zurückgeführt, wobei II und III überwiegen müssen (Abb. 32). Neuere Untersuchungen, z.B. des Dipolmomentes <sup>(28)</sup>, der Röntgenstrukturanalyse <sup>(1)</sup> und kinetische Messungen des Tautomeriegleichgewichtes von EIGEN und Mitarb. <sup>(29)</sup> zeigen jedoch klar, daß nennenswerte Mengen von II und III nicht vorliegen und mit alleiniger Lactamstruktur I, eventuell im mesomeren Gleichgewicht mit zwitterionischen Grenzformeln IV und V (Abb. 32), gerechnet werden kann.

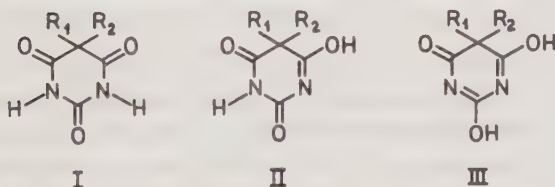
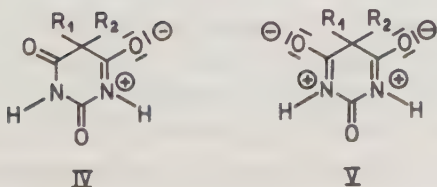


Abb. 32:



Die Röntgenstrukturanalyse an Barbital (5,5-Diäthylbarbitursäure) und verwandten Verbindungen <sup>(1)</sup> hat ferner den Beweis erbracht, daß die Ringatome zusammen mit den Sauerstoffatomen in einer Ebene liegen, mit einem Bindungswinkel von ungefähr  $120^\circ$  für das System  $O=C-N-CO-N-C=O$ . Dieser Befund ist für die sterische Betrachtung und die Struktur der Assoziate von großer Bedeutung. Er sagt nämlich aus, daß die NH- und CO-Gruppen in cis-Stellung zueinander stehen müssen. An Hand der STUART-BRIEGLEB-Kalotten kann man sich überzeugen, daß die NH-Gruppen nicht aus der Ringebene herausgedreht und in trans-Stellung zur benachbarten CO-Gruppe gebracht werden können. HUISGEN und WALZ <sup>(30)</sup> konnten zeigen, daß in aliphatischen Lactamen kleiner Ringgröße ( $n \leq 9$ ) die Amidgruppe in der cis-Form erzwungen wird, bei größeren Ringen jedoch die trans-Amidkonfiguration bevorzugt ist.

#### B.4.2 Über die physikalische Natur der H-Brückenbindung:

Über die physikalische Natur einer Wasserstoffbrückenbindung besteht noch keine Klarheit. In neuerer Zeit wird ein überwiegend elektrostatischer Effekt, der sich im wesentlichen in einer Dipol-Dipol Wechselwirkung äußert, für die Ausbildung einer  $X-H \dots Y$  Brücke verantwortlich gemacht <sup>(2)</sup>, <sup>(10)</sup>:

Danach besteht eine Anziehungswechselwirkung zwischen einem ausreichend positivierten Wasserstoffatom einer X-H Bindung und einer basischen Komponenten Y. Große Elektronegativität des X-Atoms ( $X=O, N$ ) begünstigt die Polarität der X-H Bindung und damit die Fähigkeit des H-Atoms als Protonendonator zu fungieren. Die Donatorwirkung einer X-H Bindung sollte also ihrer Acidität parallel gehen <sup>(31)</sup>.

Die Fähigkeit des Y-Atoms als Base zu wirken ist natürlich geknüpft an das Vorhandensein einsamer Elektronenpaare, wobei die Basenfunktion umso ausgeprägter wird, je größer die Ladungsdichte dieser einsamen Elektronenpaare in der Umgebung von Y und je asymmetrischer ihre Ladungsverteilung ist <sup>(32)</sup>.

Für beide Dipole muß die Möglichkeit einer bestimmten räumlichen Annäherung bestehen, weil sich H-Brücken nur bei einem

X-Y Abstand von ungefähr  $2\text{--}3 \text{ \AA}$  ausbilden können. Diesem Umstand kommt das kleine Atomvolumen und die Ladung des Wasserstoffatoms entgegen.

SCHNEIDER leitet aus dieser elektrostatischen Auffassung die theoretische Vorstellung ab, daß die Bindungsenergie einer H-Brücke dann optimal ist, wenn alle an der Bindung beteiligten Atome auf einer Geraden liegen, wobei die Richtung dieser Geraden und die Symmetrieachse der Ladungsverteilung der freien Elektronen von Y zusammenfallen sollten (Abb. 33).

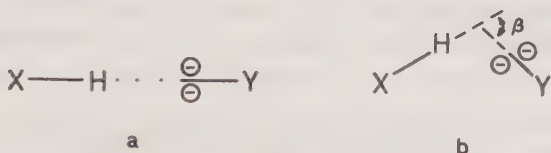


Abb. 33: Zur Anordnung der Bindungspartner

Im Fall b) ergibt sich eine Abweichung von der Linearität um den Winkel  $\beta$ . Für die Richtigkeit der Annahme einer optimalen Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Bindungswinkel  $\beta$  gibt es experimentelle Hinweise:

Die Bindungsenergie der besonders stabilen Carbonsäure-Dimeren konnte auf Grund dieser rein elektrostatischen Auffassung durch Rechnung größenordnungsmäßig mit den experimentellen Werten in Übereinstimmung gebracht werden <sup>(33)</sup>.

Auch die Energie der Brücken im Wasser konnte in befriedigender Übereinstimmung zum Experiment vorausberechnet werden <sup>(34)</sup>.

Nähere qualitative Untersuchungen über den Zusammenhang besonderer Stabilität von Assoziaten und der Winkelabhängigkeit der H-Brücken brachten an Hand der Kalottenmodelle eindeutige Ergebnisse <sup>(35)</sup>. Die besonders ausgeprägte Stabilität der Carbonsäuredimeren bis in den Dampfzustand findet unter anderem ihre Deutung darin, daß sich zyklische Dimere mit einem Bindungswinkel  $\beta=0$  der beiden H-Brücken leicht ausbilden können. Zyklische Dimere mit  $\beta=0$  bilden auch die Lactame mit kleinen Ringen, wo die cis-Amidkonfiguration erzwungen ist,

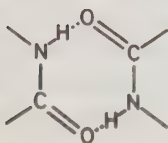
während Lactame mit höheren Ringen wegen der trans-Amidstruktur kettenförmige Assoziat mit nur einer H-Brücke in verdünnten Lösungen auszubilden vermögen. Zyklische <sup>(36)</sup> und offene Oxime <sup>(37)</sup> bilden vorzugsweise Dimere und Trimere in  $\text{CCl}_4$ -Lösung. Das zyklische Zweier-Assoziat führt zu zwei energetisch nicht optimalen H-Brücken mit Bindungswinkeln um  $49^\circ$ , während die Trimeren mit drei Brücken bei  $\beta=0^\circ$  sterisch besonders bevorzugt zu sein scheinen <sup>(38)</sup>.

Ein Beispiel für energetisch recht ungünstige Brücken liefert die Assoziation des Äthanolis. Die bei großer Verdünnung auftretenden Dimeren sollen zyklisch sein <sup>(25)</sup> mit einem recht ungünstigen Winkel für beide Brücken. Das führt zum Überwiegen von höheren Assoziaten, die kettenförmig mit  $\beta=0$  sind.

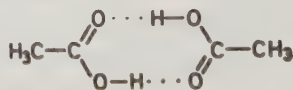
In den Hexameren des Wassers liegen molekulare Sechsringe (Tridymitstruktur des Eises) mit  $\beta=0^\circ$  vor, ebenso läßt sich die besondere Stabilität der Hexameren des Fluorwasserstoffs im Dampfzustand mit  $\beta=0^\circ$  begründen <sup>(39)</sup> (vgl. hierzu aber auch <sup>(40)</sup>).

Die Kalottenmodelle zeigen, daß Assoziat besonders stabil sind, wenn es zur Ausbildung von H-Brücken-Sechsringen kommen kann, da hier die Bedingung  $\beta=0^\circ$  besonders gut erfüllt ist. Das Proton wird bei dieser Ringbildung nicht als Ringatom gezählt. Formal wird ihm die Rolle der Elektronen des Valenzstrichschemas zugeordnet. Solche Sechsringe bilden sich z.B. aus in den Dimeren der Carbonsäuren, in den Dimeren der cis-Lactame, den Hexameren des Wassers und des Fluorwasserstoffs und in den Trimeren der Oxime (Abb. 34).

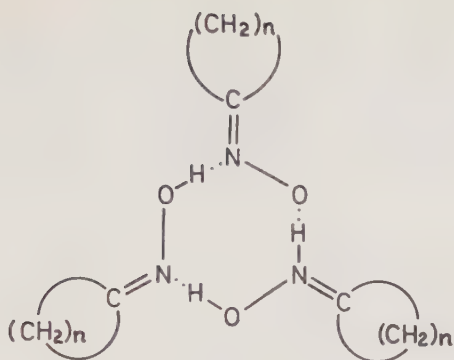
Abb. 34: H-Brücken-Sechsringe (nach Luck <sup>(35)</sup>):



cis-Lactame



Essigsäure



Zu Abb. 34: H-Brücken-Sechsring bei Oximen

In Übereinstimmung mit den cis-Lactamen ergeben die Barbitursäure-Kalottenmodelle den erwähnten Sechsring für zyklische Assoziate (Abb. 35).

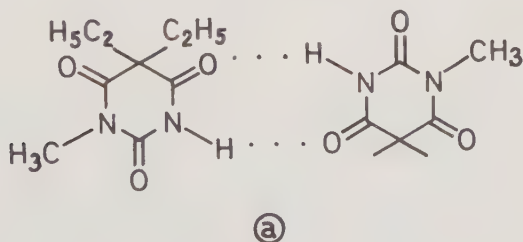
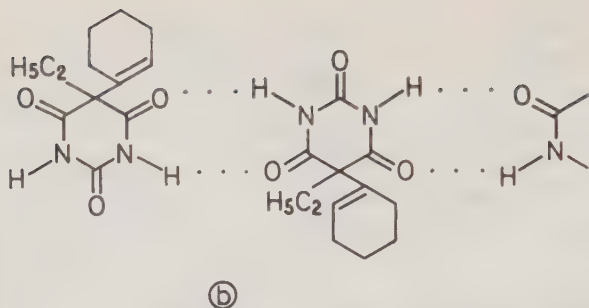


Abb. 35: H-Brücken-Sechsringe  
a) 1-Methyl-barbital



Zu Abb. 35: b) Cyclobarbital

#### B.4.3 Assoziationsmodell von 1-Methyl-barbital:

Außer dem in Abb. 35 dargestellten Assoziationsmodell sind natürlich auch kettenförmige Assoziate mit nur einer H-Brücke zwischen zwei Molekülen möglich. Zwangsläufig müssen aber dann freie NH-Endgruppen in den Assoziaten wie Monomere absorbieren, so daß gelten muß:  $(\alpha)_{UR} > (\alpha)_{MG}$ . Dies ist aber im untersuchten Konzentrationsbereich nicht der Fall.

Reine zyklische Zweier-Assoziation steht nicht im Widerspruch zu den NMR-Messungen, die bei höheren Konzentrationen Anzeichen für das Vorliegen höherer Assoziate als Dimere erkennen lassen. Zyklische Dimere nach Abb. 35a enthalten vier ungebundene C=O Gruppen, die eventuell bei hohen Konzentrationen als Acceptoren fungieren können. Außerdem haben wir schon erwähnt, daß dem Wert für die chemische Verschiebung  $\delta_D$  der Dimeren im NMR kein zu großes Gewicht beigelegt werden darf, da bei der Arbeitstemperatur 190°C die Leistungsfähigkeit des Meßgerätes erreicht war. Der Fehler wird sehr groß, und nimmt man eine chemische Verschiebung der Polymeren von  $\delta_P = -10$  ppm an, so würde man nämlich mit Hilfe der Gleichung (44) eine  $\delta_{c-F}$ -Funktion berechnen können, die mit der experimentell bestimmten zusammenfällt. Dann wäre allerdings die angenommene lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung im NMR und der Verschiebung der NH-Valenzschwingungsbande im UR hinfällig, da auch dann die Bande bei

$3130\text{ cm}^{-1}$  den Dimeren zuzuordnen ist. Caprolactam in  $\text{CCl}_4$ -Lösung <sup>(41)</sup> zeigt ebenfalls mehrere Assoziatbanden, die schon im Konzentrationsbereich bis  $0,03$  molar auftreten und die alle zyklischen Dimeren zugeordnet werden. Das von LORD und PORRÓ angegebene Verfahren scheitert in unserem Fall, da wir in  $\text{CHCl}_3$  messen mußten und die Bande bei  $3130\text{ cm}^{-1}$  in einem Wellenlängenbereich liegt, wo starke Lösungsmittelabsorption herrscht.

Ein Weg zur Unterscheidung, ob zyklische oder kettenförmige Assoziate vorliegen, liegt in der Größe der Brückenbindungsenthalpie. LUCK <sup>(35)</sup> ermittelt für die Dimeren des Caprolactams  $\Delta H = -3,5\text{ kcal/Mol H-Brücke}$ . In der Monographie von PIMENTEL und Mc CLELLAN <sup>(2)</sup> wird ein Durchschnittswert von  $-\Delta H = 3,9\text{ kcal pro Mol H-Brücke}$  für eine  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$  Brücke in "Amiden" im unpolaren Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  angegeben.

PIMENTEL u. Mitarb. <sup>(42)</sup> wiesen nach, daß dieser Enthalpiewert um ungefähr  $2\text{ kcal pro Mol H-Brücke}$  reduziert wird, wenn die Messungen im polaren Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$  durchgeführt werden. Diese Wechselwirkung von  $-\Delta H \approx 2\text{ kcal}$  zwischen "Amid" und Chloroform beruht auf der Fähigkeit des letzteren, als Donator zu wirken.

Unsere Messungen ergaben  $-\Delta H = 3,5\text{ kcal}$  für ein Mol Assoziat aus Monomeren. Dem würde eine Brückenbindungsenthalpie von  $-\Delta H = 1,75\text{ kcal pro Mol H-Bindung}$  für eine  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Brücke im zyklischen Dimeren entsprechen. Diese Werte sind hoch genug, um den Schluß zu ziehen, daß die Dimeren der Substanz 1-Methylveronal in  $\text{CHCl}_3$  zyklisch sind.

#### B.4.4 Assoziationsmodell des Cyclobarbitals:

Nicht so übersichtlich sind die Ergebnisse für Cyclobarbitol. Die Kalottenmodelle lassen natürlich zyklische Assoziate mit  $\beta=0$  zu, wobei immer zwei  $\text{NH}$ -Endgruppen in den Assoziaten ungebunden bleiben und einen Beitrag zur Monomerenabsorption leisten. Dies geht aus dem Vergleich der  $\alpha$ -Werte, erhalten

durch UR- und MG-Messungen (vgl. Abb. 36), und vor allem aus Abb. 37 hervor, wo die experimentell ermittelte Extinktion  $\frac{E}{d}$  gegen  $(\bar{c})_{MG}$  aufgetragen ist. Gemäß (3) ist  $\bar{c} = c_1 + c_3 + \dots + c_n = \sum c_n$  die Konzentration aller osmotisch wirksamen Teilchen. Weisen alle diese Teilchen je zwei freie NH-Endgruppen auf, so daß sie wie Monomere absorbieren, dann ist die gemessene Extinktion nicht mehr proportional der Konzentration  $c_1$  der monomer vorliegenden Moleküle.  $c_1$  in Gleichung (24) ist vielmehr zu ersetzen durch  $(\bar{c})_{MG}$ , so daß sie die Form annimmt:

$$\frac{E}{d} = \log \frac{I_0}{I} = (\bar{c})_{MG} \cdot d \cdot \epsilon \quad (47)$$

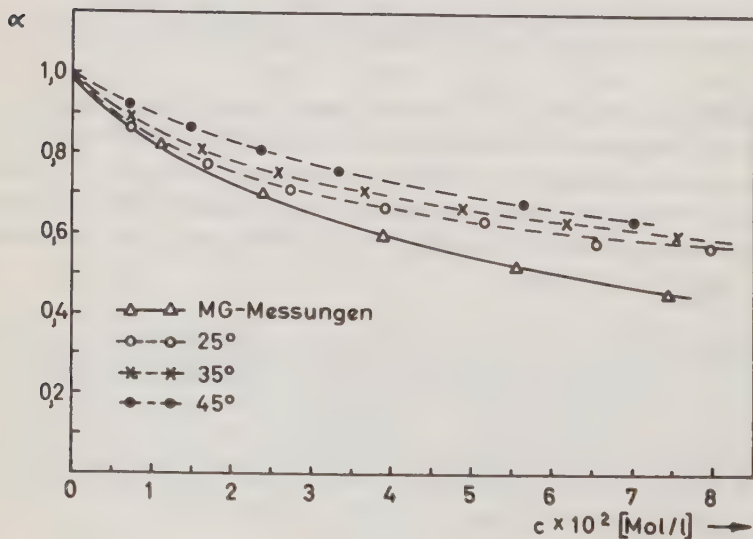


Abb. 36: Vergleich von  $(\alpha)_{MG}$  und  $(\alpha)_{UR}$

Diese lineare Beziehung zwischen  $E$  und  $(\bar{c})_{MG}$  ist nach Abb. 37 erfüllt.

Freie Endgruppen treten aber auch in kettenförmigen Assoziaten auf, wenn zwei Moleküle durch nur eine H-Brücke miteinander verbunden sind. Eine Unterscheidung kann eventuell

wieder mit Hilfe der Bindungsenthalpien getroffen werden.

Zunächst wollen wir aber auf die Übereinstimmung eingehen, die sich für die Assoziationskonstanten  $(K_{12})_{35}$  des Cyclobarbitals ergeben hat. Nach allen drei Untersuchungsmethoden erhalten wir  $K_{12} \approx 10 \text{ lMol}^{-1}$ . Die Übereinstimmung der spektroskopisch bestimmten Konstanten mit der aus MG-Messungen ist nämlich nicht vereinbar mit der Absorption freier NH-Endgruppen bei der Monomerenfrequenz.

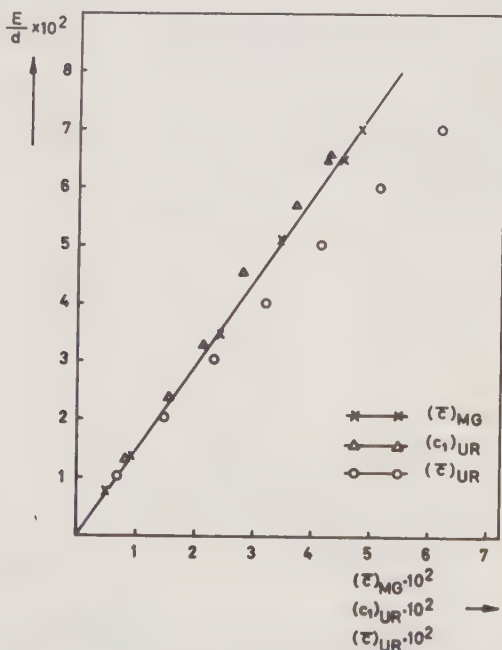


Abb. 37: Die Extinktion in Abhängigkeit von  $(\bar{c})_{MG}$ ,  $(\bar{c})_{UR}$  und  $(c_1)_{UR}$ . Bei der Einwaage  $c$  wurden die Extinktionswerte der Tab. D.10, die  $(\bar{c})_{MG}$ -Werte der Tab. D.3 entnommen.

In Abb. 38 sind die  $\bar{c}$ - und  $c_1$ -Werte verglichen, wie wir sie aus den MG- bzw. UR-Messungen ermittelt haben.  $(\bar{c})_{UR}$  und  $(c_1)_{UR}$  sind insbesondere bei hohen Konzentrationen  $c$  deutlich größer als  $(\bar{c})_{MG}$  und  $(c_1)_{MG}$ . Im Gebiet großer Verdün-

nung, bei  $c \leq 10^{-2}$  Mol/l machen sich diese Unterschiede kaum mehr bemerkbar. Das kann einmal daran liegen, daß die Extinktionsmessungen in diesem Konzentrationsgebiet wegen der benötigten großen Schichtdicken (10-20 cm Küvetten) nicht sehr genau sind. Die starke Absorption des reinen Lösungsmittels in diesen Schichtdicken ist kaum mehr zu kompensieren. Für eine konstante Einwaage erhält man daher bei mehreren Messungen stark streuende Extinktionswerte. Zu berücksichtigen sind auch optische Inhomogenitäten (Schlieren), die während den Messungen auftraten; sie sind auf ungleichmäßige Temperierung des Küvetteninhalts zurückzuführen (eine 20 cm-Küvette faßt 120 ml Lösung).

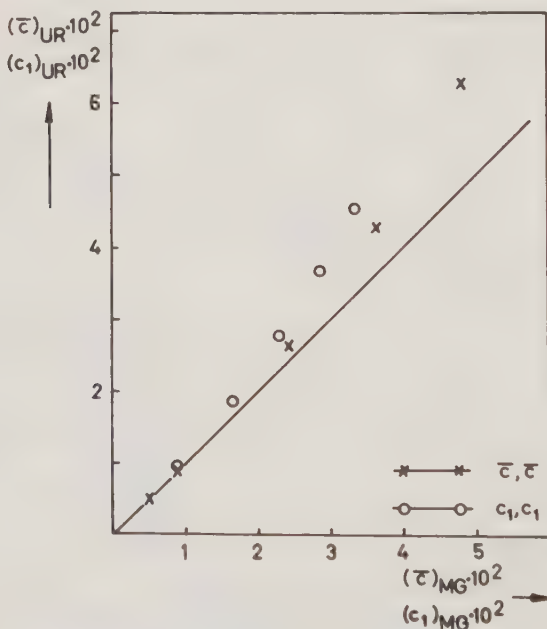


Abb. 38: Vergleich von  $(\bar{c})_{MG}$  mit  $(\bar{c})_{UR}$   
und von  $(c_1)_{MG}$  mit  $(c_1)_{UR}$

Andererseits ist es aber auch möglich, daß Dimere in nennenswerter Menge nicht mehr vorliegen. Dann gilt für diesen Kon-

zentrationenbereich:  $(c_1)_{MG} = (c_1)_{UR}$ .

Wir können die Konzentration der Dimeren abschätzen und verwenden hierzu die MG-Messungen:

Nach (1) ist:  $c = c_1 + 2c_2$  ;  $c_2 = \frac{c-c_1}{2}$

Aus der Tab. D.4 können wir bei  $c = 1,1 \cdot 10^{-2}$   $c_1 = 0,91 \cdot 10^{-2}$  entnehmen. Dann ergibt sich  $c_2 = 0,095 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, so daß man ungefähr setzen kann:  $10 \cdot c_2 = c_1$ .

Ferner können wir den Absorptionsbeitrag dieser Dimeren bei  $c=1,1 \cdot 10^{-2}$  zur Gesamtextinktion abschätzen:

Nach (47) und Abb. 37 ist die gemessene Extinktion  $\frac{E}{d} = \xi \cdot (c_1 + c_2)$ , d.h. sie setzt sich additiv aus den Absorptionsbeiträgen der Monomeren und Dimeren zusammen. Für die Konzentration  $c=1,1 \cdot 10^{-2}$  wurde  $\frac{E}{d} = 1,4 \cdot 10^{-2}$  gemessen (Tab. D.10). Aus Abb. 37 ergibt sich  $\xi = 1,45 \text{ l}(\text{Mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Setzen wir diese Werte zusammen mit obigen  $c_1$ - und  $c_2$ -Werten in (47) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{E}{d} &= 1,45 \cdot 0,91 \cdot 10^{-2} + 1,45 \cdot 0,1 \cdot 10^{-2} \\ &= 1,32 \cdot 10^{-2} + 1,45 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Der Extinktionsbeitrag der Dimeren beträgt mit  $\frac{E}{d} = 1,45 \cdot 10^{-3}$  ungefähr  $\frac{1}{10}$  dessen der Monomeren, so daß innerhalb der großen Fehlerbreite der Messungen in diesem Konzentrationsgebiet ungefähr gesetzt werden kann:  $(c_1)_{UR} = (c_1)_{MG}$ .

Bei höheren Konzentrationen wird  $(c_1)_{UR} > (c_1)_{MG}$  und wir finden deshalb keine Übereinstimmung in den Konstanten  $K_{13}$  nach den beiden Meßmethoden.

Die Auswertung der spektroskopischen Messungen der Substanz A nach Gleichung (23) ist somit nicht richtig, denn  $(c_1)_{UR} = \frac{E}{d \cdot \xi}$  gibt nicht die Konzentration der nichtassoziierten Teilchen (vgl. die Ableitung von 26 aus 10), sondern die Summe aller Teilchen, die freie Endgruppen tragen.

In Abb. 37 ist die Abhängigkeit der gemessenen Extinktion von der nach (27) ermittelten Konzentration  $(c_1)_{UR}$  aufgetra-

gen. Man erkennt, daß  $(\bar{c})_{MG} = (c_1)_{UR}$  (48).

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die UR-Messungen bei 35°C, die MG-Messungen bei 37°C durchgeführt wurden. Der Quotient  $\frac{(c_1)_{UR}}{(\bar{c})_{MG}}$  ist daher etwas kleiner als 1.

Gleichung (47) ergibt sich in einer neuen Form:

$$\frac{E}{\bar{\epsilon}d} = (\bar{c})_{MG} = (c_1)_{UR} = (c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n)$$

Die Kenntnis von (48) gestattet, mit Hilfe der gemessenen Extinktion die Konzentration  $c_1$  der wirklich frei vorliegenden Teilchen zu ermitteln. Es gilt nämlich nach (4), (48) und (47):

$$(\alpha)_{UR} = \frac{(c_1)_{UR}}{c} = \frac{(\bar{c})_{MG}}{c} = \frac{E}{dc\bar{\epsilon}} \quad (49)$$

Gleichzeitig ist nach (5):

$$(\bar{\alpha})_{MG} = \frac{c_1}{(\bar{c})_{MG}} ; \quad \text{daraus: } (\bar{c})_{MG} = \frac{c_1}{(\bar{\alpha})_{MG}} \quad (50)$$

Setzt man (50) in (49) ein, so ergibt sich:

$$c_1 = \frac{E}{d\bar{\epsilon}} (\bar{\alpha})_{MG} \quad (51)$$

Außerdem ist noch:  $(\bar{\alpha})_{MG} = \frac{(\alpha)_{MG}}{(\alpha)_{UR}}$

$c_1$  nach (51) muß natürlich identisch sein mit den  $c_1$ -Werten aus den MG-Messungen (nach Tab. D.4). Die Gleichungen (49), (50) und (51) zeigen, wie leicht verschiedene Meßmethoden mit den von KREUZER definierten Parametern miteinander verglichen oder kombiniert werden können.

Tabelle 9: Vergleich der  $c_1$ -Werte aus reinen MG-Messungen mit den aus (51) erhaltenen:

| $c$ (Mol/l)          | $(c_1)_{MG}$ (Mol/l) | $\frac{E}{d\epsilon}$ | $(\bar{\alpha})_{MG}$ | $c_1$ (Mol/l)        |
|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $1,1 \cdot 10^{-2}$  | $0,91 \cdot 10^{-2}$ | $0,98 \cdot 10^{-2}$  | 0,91                  | $0,89 \cdot 10^{-2}$ |
| $2,4 \cdot 10^{-2}$  | $1,67 \cdot 10^{-2}$ | $1,86 \cdot 10^{-2}$  | 0,835                 | $1,55 \cdot 10^{-2}$ |
| $3,9 \cdot 10^{-2}$  | $2,31 \cdot 10^{-2}$ | $2,78 \cdot 10^{-2}$  | 0,771                 | $2,17 \cdot 10^{-2}$ |
| $5,56 \cdot 10^{-2}$ | $2,87 \cdot 10^{-2}$ | $3,63 \cdot 10^{-2}$  | 0,718                 | $2,61 \cdot 10^{-2}$ |
| $7,45 \cdot 10^{-2}$ | $3,36 \cdot 10^{-2}$ | $4,57 \cdot 10^{-2}$  | 0,672                 | $3,08 \cdot 10^{-2}$ |

Es bedeuten:

$c$  ist die Einwaage,  $(c_1)_{MG}$  wurde der Tab. D.4 entnommen,  $\frac{E}{d\epsilon}$  wurde aus einer graphischen Darstellung von  $\frac{E}{d}$  gegen  $c$  nach Tab. D.10 erhalten,  $\epsilon = 1,53$  nach Abb. 15,  $(\bar{\alpha})_{MG}$  ebenfalls nach Tab. D.4,  $c_1$  in der letzten Spalte wurde nach (51) berechnet.

Die nach (51) berechneten  $c_1$ -Werte sind etwas kleiner als die  $(c_1)_{MG}$ -Werte. In (51) geht natürlich die relativ unsichere Extrapolation auf  $\epsilon$  ein (Abb. 17) und außerdem kann sich der geringe Temperaturunterschied in den beiden Messungen auswirken.

Man kann nun noch nach (23) auswerten, indem die  $c_1$ -Werte aus (51) eingesetzt werden. Aus Abb. 39 kann entnommen werden, daß  $K_{12} = 10 \text{ lMol}^{-1}$  übereinstimmt mit der Konstanten aus den reinen MG-Messungen. Indessen ergibt sich mit  $K_{13} = 2,85 \cdot 10^2 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2}$  keine Übereinstimmung mit den Konstanten aus Kap. B.1.2, weil sich die Unterschiede in  $c_1$  im Quotienten  $\frac{c-c_1}{c_1^2}$  besonders stark bemerkbar machen.

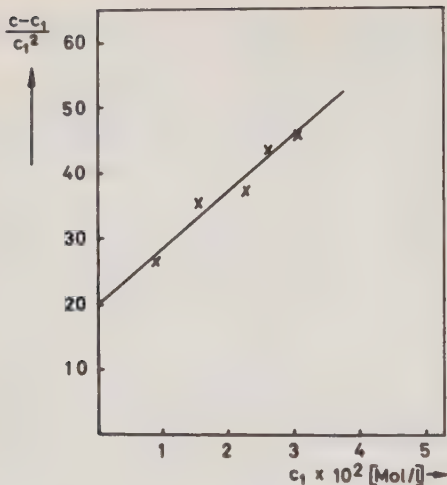


Abb. 39: Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten

Wir kehren zurück zu der Frage, wie die Assoziante strukturell aufgebaut sein können. Die aus den Gleichgewichtskonstanten  $(K_{12})_T$  ermittelte Bindungsenthalpie von  $-\Delta H = 5,7$  kcal/Mol ist sehr hoch und spricht für zwei Brücken eines zyklischen Dimeren mit 2,85 kcal pro Mol H-Brücke im Unterschied zur Substanz B, wo 1,75 kcal/Mol H-Brücke gefunden wurden.

Nach (37) und Abb. 23 haben wir einen Enthalpiebetrag  $\bar{H} = -5,9$  kcal/Mol berechnet. Dieser Betrag der mittleren Assoziationsenthalpie besagt eigentlich nicht viel, wenn man nicht weiß, welche Zähligkeit  $n$ , die vorliegenden Assoziante haben.

Definitionsgemäß wird dieser mittlere Enthalpiebetrag frei, wenn sich ein Mol Substanz an bereits vorhandene Assoziante anlagert. In unserem Fall bedeutet dies, daß dieser Enthalpiebetrag frei wird, wenn sich ein Mol Monomere an Dimere anlagert, da wir uns in einem Konzentrationsbereich befinden, wo Trimere eindeutig überwiegen (vgl. Abb. 5,6). Aus dem Zahlenwert der Bindungsenthalpie  $-\Delta H = 5,7$  kcal/Mol bei der Bildung von Dimeren aus Monomeren müssen wir schließen, daß diese Dimeren zyklisch sind mit zwei H-Brücken zwischen

zwei Molekülen. Aus der zahlenmäßigen Übereinstimmung der beiden Enthalpien ist die Annahme berechtigt, daß sich ein Mol Monomere ebenfalls unter Ausbildung von je zwei H-Brücken an bereits vorhandene Dimere anlagert, so daß Trimere entstehen.

In der Mesomerie mit den zwitterionischen Grenzformeln IV und V (Abb. 32) kommt der Amidgruppe NHCO besonders gute Donator- und Acceptoreigenschaften zu. Vielleicht kann man sogar mit einer erhöhten Beteiligung dieser Resonanzformen am mesomeren Grundzustand rechnen, sobald die Barbitursäuremoleküle Brückenbindungen eingehen. Eventuell ist in den von uns bestimmten Enthalpiewerten, die im Vergleich zu anderen N-H...O=C Bindungen sehr hoch sind, ein mehr oder weniger großer Beitrag von Mesomerieenergie enthalten.

.

### C. Ternäres System:

#### 1-Methyl-barbital-Dimethylacetamid-Chloroform:

##### C.1 Struktur des Dimethylacetamids:

Auf die lösungsvermittelnde Wirkung des DMA für Barbitursäuren haben wir schon in der Einleitung hingewiesen (vgl. auch Abb. 40) und auch auf die mögliche Ursache, nach der Komplexbildung zwischen DMA und der Barbitursäure eintritt. Diese Komplexbildung wird begünstigt durch die Acidität des N-H Wasserstoffatoms in der Säure, der die Carbonylgruppe im tertiären Amid DMA als Acceptor gegenübersteht.

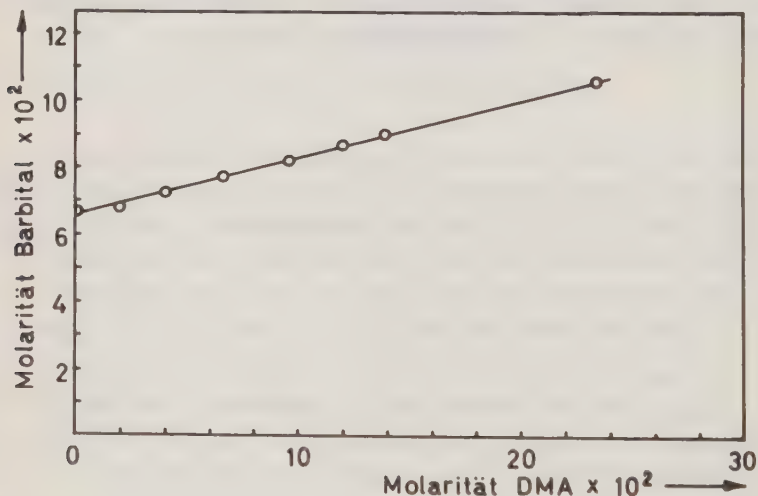


Abb. 40: Erhöhung der Löslichkeit von Barbitol durch Zusatz von Dimethylacetamid (Meßwerte vgl. Tab. D.16)

Im Dimethylacetamid liegt eine behinderte Rotation um die C-N Bindung vor, die sich z.B. im NMR so äußert, daß für die 6 Protonen der  $N(CH_3)_2$ -Gruppe kein Singulett, sondern ein Dublett gemessen wird <sup>(43)</sup>. Dieses Dublett wird so erklärt, daß in Analogie zu den sekundären Säureamiden die C-N Bindung partiellen Doppelbindungscharakter hat, da sie mit

1,32 Å erheblich kürzer ist als eine normale C-N Bindung (1,47 Å) <sup>(44)</sup>. Der Doppelbindungscharakter rührt von der Beteiligung der polaren Grenzstruktur (a) am Bindungszustand her. Durch die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der C-N Bindung wird die N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe positiviert und die Ladungsdichte am Sauerstoffatom erhöht (Abb. 41a).

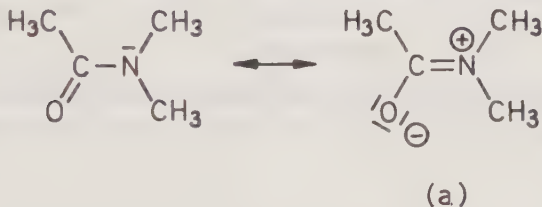


Abb. 41: Amidmesomerie beim Dimethylacetamid

Das Resonanzdublett der N-CH<sub>3</sub> Protonen bleibt erhalten, wenn Dimethylformamid in stark saurer Lösung gemessen wird <sup>(45)</sup>. Diese Tatsache ist nur vereinbar mit einer Protonenaddition am Sauerstoff (Abb. 42c). Bei einer Addition am Stickstoff wären die einsamen Elektronen an diesem Atom blockiert (d) und ständen nicht mehr für eine Beteiligung an der C-N Bindung zur Verfügung. Die freie Drehbarkeit um die C-N Achse wäre wieder hergestellt und im NMR müßte ein Singulett erscheinen.

Dem Carbonylsauerstoff im Dimethylformamid und analog im Dimethylacetamid kommt somit gute Acceptoreigenschaften zu.

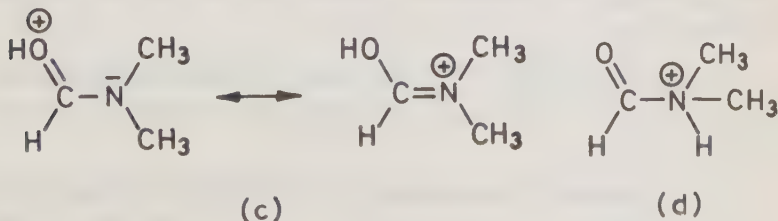


Abb. 42: Protonenaddition an Dimethylformamid

## C.2 Durchführung der Versuche im UR:

Die UR-Messungen wurden bei 25,35 und 45°C im Gebiet der 1. Oberschwingung in  $\text{CHCl}_3$  durchgeführt. Alle Lösungen wurden unmittelbar vor den Messungen frisch hergestellt, wobei beide Substanzen gemeinsam in ein Kölbchen eingewogen wurden. DMA (Fluka AG, Buchs) mußte stets frisch destilliert werden, da es etwas hygroskopisch ist. Die Reinigung des  $\text{CHCl}_3$  und die Temperierung der 5 cm Küvetten für die UR-Messungen wurde bereits in Kap. B.2.2.2 beschrieben.

Bei allen Messungen blieb die Konzentration des Donators stets konstant (0,08 molar), DMA wurde in wechselnden Mengen zugesetzt.

### C.2.1 Auswertungsmethodik:

In diesem ternären Lösungssystem liegen folgende Gleichgewichte vor:

- 1.) Zwischen dem Donator B und dem Acceptor DMA findet Komplexbildung (1:1 Komplex) statt:



- 2.) Gleichzeitig ist aber die Eigenassoziation des Donators zu berücksichtigen



Grundlage der Ermittlung des Gleichgewichtes (52) ist wieder die Bestimmung der Konzentration der nicht assoziierten Donatorteilchen aus der maximalen Extinktion der NH-Valenzschwingungsbande.

Nach FUSON und Mitarb. <sup>(46)</sup> geht man zur Bestimmung dieser Konzentration  $c_y$  unter Berücksichtigung der Eigenassoziation wie folgt vor:

Für die Gleichgewichtskonstante  $K_x$  der Komplexbildung gilt:

$$K_x = \frac{c_x}{c_y c_z} \quad (53)$$

In (53) bedeuten:

|               |                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| $c_x$ (Mol/l) | Gleichgewichtskonzentration des Komplexes             |
| $c_y$ (Mol/l) | Gleichgewichtskonzentration des Donators B (Monomere) |
| $c_z$ (Mol/l) | Gleichgewichtskonzentration des Acceptors DMA         |

Außerdem gilt:

$$C_y = c_y' + c_x \quad (54) \quad C_y = c_y + c_x \quad (54a)$$

$$C_z = c_z + c_x \quad (55)$$

$$c_y' = c_y + 2c_{2y} + 3c_{3y} + \dots + nc_{ny} \quad (56)$$

$c_y'$  erfaßt neben den freien Donatormolekülen auch noch sämtliche Eigenassoziate.

In (54), (55) und (56) bedeuten:

$C_y$  (Mol/l) Einwaage des Donators

$C_z$  (Mol/l) Einwaage des Acceptors DMA

Aus (54) und (55) können die Gleichgewichtskonzentrationen  $c_x$  und  $c_z$  ermittelt werden:

$$c_x = C_y - c_y' \quad (57)$$

$$c_z = C_z - c_x = C_z - C_y + c_y' \quad (58)$$

(57) und (58) in (53) eingesetzt, ergibt eine Gleichung für  $K_x$ , in der nur noch  $c_y'$  unbekannt ist:

$$K_x = \frac{C_y - c_y'}{c_y(C_z - C_y + c_y')} \quad (59)$$

Gleichung (56) für  $c_y'$  kann mit Hilfe unserer Ergebnisse aus Kap. B.2.3.2, wo wir ein reines Monomer-Dimer Gleichgewicht des Donators ermittelt haben, modifiziert werden zu:

$$c_y' = c_y + 2K_{12}c_y^2 \quad (60)$$

wo  $K_{12}$  die Eigenassoziationskonstante und  $c_y$  die Monomeren des Donators bedeuten. Unter der Voraussetzung, daß das Monomer-Dimer Gleichgewicht für die am Komplex nicht beteiligten Donatormoleküle durch die Anwesenheit von DMA nicht ge-

stört wird, kann man durch Einsetzen von (60) in (59)  $K_x$  berechnen:

$$K_x = \frac{c_y - (c_y + 2K_{12}c_y^2)}{c_y (c_z - c_y + c_y + 2K_{12}c_y^2)} \quad \text{oder}$$

$$K_x = \frac{c_y - c_y(1+2K_{12}c_y)}{c_y (c_z - c_y + c_y(1+2K_{12}c_y))} \quad (61)$$

$c_y$  wird experimentell nach (25) aus  $c_y = \frac{E}{d \epsilon}$  berechnet.

Gemessen wurde bei 25,35 und 45°C, wobei nach Kap.B.2.3.2 für  $K_{12}$  und  $\epsilon$  zu setzen sind:

$$\begin{aligned} (K_{12})_{25} &= 2,86 \text{ lMol}^{-1} ; & (\epsilon)_{25} &= 0,7 \text{ l(cm Mol)}^{-1} \\ (K_{12})_{35} &= 2,33 \text{ lMol}^{-1} ; & (\epsilon)_{35} &= 0,71 \text{ l(cm Mol)}^{-1} \\ (K_{12})_{45} &= 1,93 \text{ lMol}^{-1} ; & (\epsilon)_{45} &= 0,735 \text{ l(cm Mol)}^{-1} \end{aligned}$$

### C.2.2 Auswertung der Meßergebnisse:

Tabelle 10: Gemessene Extinktion in Abhängigkeit von der Acceptorkonzentration  $C_z$ :

|     | $C_y$ (Mol/l) | $C_z$ (Mol/l) | $(E/d) \cdot 10^{-2} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |      |      |
|-----|---------------|---------------|------------------------------------------------|------|------|
|     |               |               | 25°                                            | 35°  | 45°  |
| 1.) | 0,081         | 0,150         | 3,56                                           | 3,76 | 3,90 |
| 2.) | 0,08          | 0,216         | 3,26                                           | 3,46 | 3,80 |
| 3.) | 0,08          | 0,346         | 2,74                                           | 2,90 | 3,18 |
| 4.) | 0,08          | 0,528         | 2,46                                           | 2,58 | 2,70 |

Aus den Werten obiger Tabelle ergeben sich folgende  $c_y$ - und  $K_x$ -Zahlenwerte ( $K_x$  nach (61) berechnet):

|     | $c_y = \frac{E}{d \cdot \epsilon} \quad (\text{Mol/l})$ |        |        | $K_x \quad (1 \cdot \text{Mol}^{-1})$ |      |      |
|-----|---------------------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------|------|------|
|     | 25°                                                     | 35°    | 45°    | 25°                                   | 35°  | 45°  |
| 1.) | 0,0509                                                  | 0,0530 | 0,0540 | 2,26                                  | 2,09 | 2,17 |
| 2.) | 0,0466                                                  | 0,0488 | 0,0517 | 2,31                                  | 2,12 | 1,76 |
| 3.) | 0,0392                                                  | 0,0409 | 0,0433 | 2,60                                  | 2,43 | 2,09 |
| 4.) | 0,0352                                                  | 0,0369 | 0,0381 | 2,19                                  | 2,04 | 1,95 |

Aus den vier Messungen erhält man die Mittelwerte für  $K_x$ :

$$(K_x)_{25} = 2,34 \pm 0,09 \quad 1\text{Mol}^{-1}$$

$$(K_x)_{35} = 2,14 \pm 0,09 \quad 1\text{Mol}^{-1}$$

$$(K_x)_{45} = 1,99 \pm 0,09 \quad 1\text{Mol}^{-1}$$

Die Steigung eines  $\log K_x, 1/T$ -Diagramms ergibt für die Assoziationsenthalpie  $\Delta H_x$  (Abb. 27a):

$$-\Delta H_x = \frac{(0,4 - 0,275) \cdot 10^3}{(3,475 - 3,05)} \quad 1,98 \cdot 2,3 = 1,34 \quad (\text{kcal/Mol.})$$

Aus den Zahlenwerten der Konstanten  $K_x$  und den hohen DMA-Konzentrationen, die zur Komplexbildung nötig sind, kann man die sehr schwache Wechselwirkung zwischen der Barbitursäure und Dimethylacetamid erkennen. Dies kommt auch in dem kleinen Enthalpiebetrag zum Ausdruck, der selbst für eine N-H...O=C Brücke in Chloroform recht niedrig ist.

### C.3 Verfolgung der Komplexbildung durch NMR-Spektren:

#### C.3.1 Durchführung der Versuche:

Die Lösungen wurden hergestellt wie unter Kap. C.2 beschrieben ist. Wegen der schwachen Resonanzsignale der N-H Protonen mußte die Konzentration des Donators relativ hoch gewählt werden. Sie blieb bei allen Messungen stets konstant ( $c_y = 0,51$  molar).

### C.3.2 Auswertung

Die Komplexbildung zwischen den beiden Substanzen ist durch die NMR-Spektren schön zu verfolgen (Abb. 43), wo die NH Signale mit steigender DMA-Konzentration nach immer tieferem Feld wandern. Ist die Komplexbildung zwischen DMA und der Barbitursäure die einzige Ursache für die Verschiebung des Signals nach tieferem Feld, so läßt sich die experimentell ermittelte chemische Verschiebung  $\delta_{ex}$  definieren zu <sup>(47)</sup>:

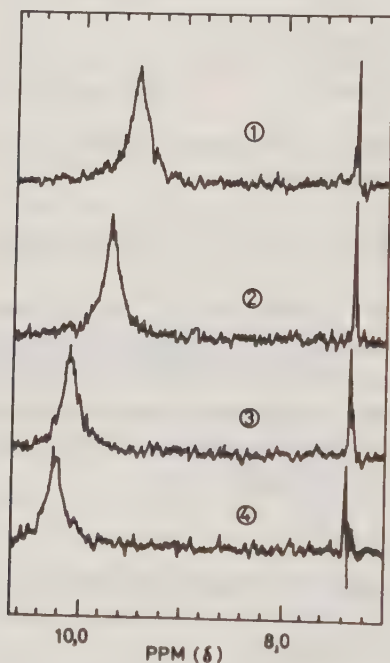


Abb. 43: Chemische Verschiebung des NH-Protonensignals in Abhängigkeit von der DMA-Konzentration  $C_z$ :

- |                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) $C_z = 0,108 \text{ Mol/l}$ | 2) $C_z = 0,3 \text{ Mol/l}$   |
| 3) $C_z = 0,705 \text{ Mol/l}$ | 4) $C_z = 0,975 \text{ Mol/l}$ |

Die Konzentration des Donators war stets:

$C_y = 0,51 \text{ Mol/l}$

$$\delta_{\text{ex}} = \frac{c_x}{C_y} \delta_x + \frac{c_y}{C_y} \delta_f + \frac{2K_{12}c_y^2}{C_y} \delta_D \quad (62)$$

In (62) bedeuten:

$C_y$  ist die Einwaage des Donators,  $c_x$  die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes. Das Glied  $2K_{12}c_y^2$  berücksichtigt die Eigenassoziation des Donators mit  $K_{12}$ , der Gleichgewichtskonstanten des Monomer-Dimer Gleichgewichtes.  $\delta_D$  ist die chemische Verschiebung der Dimeren.

$\frac{c_y}{C_y}$  ist der Bruchteil des Donators, der frei vorliegt (Monomere),  $\delta_f$  ist die chemische Verschiebung der Monomeren.

$\frac{c_x}{C_y}$  ist der Bruchteil der Donatormoleküle im Komplex,  $\delta_x$  ihre chemische Verschiebung.

Für die Gleichgewichtskonstante  $K_x$  läßt sich anschreiben:

$$K_x = \frac{c_x}{c_y \cdot c_z} = \frac{c_x}{c_y \cdot (C_z - c_x)} \quad (63)$$

da nach (55)  $c_z = C_z - c_x$ .

Aus (62) wird  $c_x$  berechnet und in (63) eingesetzt. Die unbekannten Größen in (62) werden folgendermaßen erhalten:

$\delta_f$  und  $\delta_D$  entnehmen wir der Abb. 30, wo die chemische Verschiebung des Resonanzsignals in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen ist. Bei  $C_y = 0$  ergibt sich  $\delta_f = -8,4$  ppm.  $\delta_D$  wurde in Kap. B.3.21 zu  $\delta_D = -9,2$  ppm bestimmt. Für  $\delta_x$  setzen wir die chemische Verschiebung des Signals, die dann auftritt, wenn der Donator in der Konzentration  $C_y = 0,51$  molar in reinem DMA gemessen wird. Es ergibt sich hierfür  $\delta_x = -11,7$  ppm.

$K_{12}$  und  $c_y$  ermitteln wir aus den UR-Daten.  $(K_{12})_{35^\circ}$  ergab sich zu  $2,33 \text{ lMol}^{-1}$  (Kap. B.2.3.1).  $c_y$ , die Konzentration der im ternären System weder eigenassoziiert noch komplexiert vorliegenden Donatormoleküle kann abgeschätzt werden:

Zunächst ermitteln wir aus dem Dimerisationsgleichgewicht  $C_y = c_y + 2K_{12}c_y^2$  die Konzentration  $c_y$  der Monomeren:

$$c_y = \frac{1}{4K_{12}} (\sqrt{8K_{12}C_y + 1} - 1);$$

Bei einer Einwaage des Donators von 0,51 Mol/l beträgt die Konzentration der Monomeren  $c_y = 0,242$  Mol/l, wenn kein Acceptor DMA anwesend ist. Wird DMA zugegeben, so nimmt  $c_y$  wegen Komplexbildung ab. Diese  $c_y$ -Werte können wir aus den UR-Messungen leider nicht direkt entnehmen, weil dort (Kap.C.2.1) die Konzentration des Donators  $C_y = 0,08$  molar konstant gehalten wurde. Ein einfacher Vergleich zwischen der Abnahme der Extinktionen bei den beiden Donatorkonzentrationen bei Anwesenheit von DMA gestattet, die  $c_y$ -Werte für die Auswertung der NMR-Messungen zu erhalten:

In Tab. 10 in C.2.3 ist die Extinktionsabnahme des Donators in Abhängigkeit von der Konzentration  $C_z$  des DMA aufgeführt. Tragen wir diese Extinktionen gegen  $C_z$  auf, wo ergibt sich eine Gerade (vgl. Abb. 44a).

Wir nehmen nun an, daß die Extinktionsabnahme der bei der höheren Donatorkonzentration  $C_y = 0,51$  molar vorliegenden freien Teilchen  $c_y$  dieselbe Abhängigkeit von der Konzentration des Acceptors DMA zeigt.

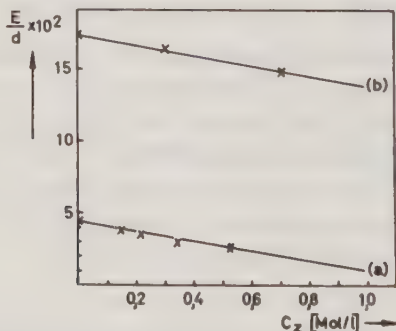


Abb. 44: Ermittlung der Monomerenkonzentration  $c_y$  mit Hilfe von UR-Messungen (vgl. Text). Die beiden Meßpunkte auf der Geraden b wurden zur Überprüfung des Vergleichs im UR gemessen (vgl. Text). Bei einer Einwaage  $C_y = 0,51$  Mol/l und den DMA-Konzentrationen  $C_z = 0,3$  Mol/l und  $C_z = 0,7$  Mol/l ergaben sich die Extinktionen  $E = 0,815$  bzw.  $E = 0,734$ . Gemessen wurde in 5 cm Küvetten.

Bei  $C_y=0,51$  molar war  $c_y=0,242$  molar. Dieser Konzentration von  $c_y$  entspricht nach (25) die Extinktion  $\frac{E}{d} = \epsilon c_y = 0,71 \cdot 0,242$ , wenn  $\epsilon = 0,71$  aus Kap. B.2.3.2 entnommen wird. Bei  $C_z=0$  ist die Extinktion der Monomeren  $c_y$  also  $\frac{E}{d} = 17,2 \cdot 10^{-2}$ . Durch diesen Extinktionswert auf der Ordinaten in Abb. 44 ziehen wir eine Parallele zur Geraden a und erhalten die Gerade b. Diese Gerade b gestattet es, bei der jeweiligen Acceptorkonzentration  $C_z$  die Konzentration  $c_y$  an Monomeren zu ermitteln. Nach (25) ist:  $c_y = \frac{E}{d \cdot \epsilon}$  Mol/l. Die so berechneten  $c_y$ -Werte sind in Tab. 11 aufgeführt.

Die  $c_y$ -Werte werden in (60) eingesetzt, daraus kann  $c_x$  berechnet und mit diesen Werten kann  $K_x$  aus (61) erhalten werden. Die Konstanten  $K_x$  sind ebenfalls in Tab. 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Zusammenstellung der Meßergebnisse aus NMR-Daten

| $C_z$ | $\frac{E}{d}$        | $c_y$ | $c_x$                | $-\delta_{ex}$ | $K_x$ |
|-------|----------------------|-------|----------------------|----------------|-------|
| 0,108 | $16,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,237 | $3,6 \cdot 10^{-2}$  | 9,41           | 1,19  |
| 0,298 | $16,2 \cdot 10^{-2}$ | 0,228 | $7,25 \cdot 10^{-2}$ | 9,63           | 1,41  |
| 0,485 | $15,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,22  | $8,8 \cdot 10^{-2}$  | 9,73           | 1,03  |
| 0,705 | $14,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,208 | 0,13                 | 10,03          | 1,09  |
| 0,975 | $13,9 \cdot 10^{-2}$ | 0,196 | 0,16                 | 10,23          | 1,0   |

Alle Konzentrationsangaben in Mol/l.  $C_y$ , die Donatoreinwaage betrug stets 0,51 Mol/l.  $\frac{E}{d}$  ist die bei der jeweiligen Konzentration  $C_z$  aus Abb. 44 ermittelte Extinktion,  $c_y$  die dieser Extinktion proportionale Monomerenkonzentration.  $\delta_{ex}$  ist die experimentell ermittelte chemische Verschiebung des Resonanzsignals.

Bei dieser Abschätzung von  $K_x$  war von vornherein nicht zu erwarten, daß sich gute Übereinstimmung mit den UR-spektroskopisch ermittelten Konstanten ergeben würde. Sehr unsicher ist vor allem der Wert  $\delta_x = -11,7$  ppm für die chemische Verschiebung des Komplexes, denn es ist nicht sicher, daß der Donator in reinem DMA wirklich ganz komplexiert vorliegt.

Die  $K_x$ -Werte sind aber auch hier relativ konstant und der Größenordnung nach durchaus mit den aus UR-Messungen erhal-

tenen zu vergleichen. Die Konstanz in  $K_x$  deutet auch hier auf das Vorliegen eines 1:1 Komplexes zwischen der Barbitursäure und DMA hin.

Aus Abb. 43 ist noch etwas abzulesen. Das Signal des C-H Protons im  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{CHCl}_3$  ist in geringen Mengen im  $\text{CDCl}_3$  vorhanden) verschiebt sich geringfügig aber systematisch mit steigender DMA-Konzentration nach tieferem Feld, so daß man annehmen muß, daß in dem ternären System außerdem noch eine schwache Wechselwirkung zwischen DMA und  $\text{CHCl}_3$  über eine  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}-\text{R}$  Wasserstoffbrücke eintritt. Ähnlich schwache Komplexbildung von  $\text{CHCl}_3$  mit Triäthylamin und Aceton über H-Brücken wurde schon von HUGGINS, PIMENTEL, SHOOLERY<sup>(47)</sup> und KORINEK, SCHNEIDER<sup>(48)</sup> nachgewiesen.

In der Einleitung wurde das Problem der Lösungsvermittlung kurz angeschnitten und darauf hingewiesen, daß die Komplexbildung zwischen Barbitursäuren und dem Lösungsvermittler Dimethylacetamid dabei eine Rolle spielen wird. Wir finden hier die Bildung eines schwachen 1:1 Komplexes, dessen Gleichgewichtskonstante  $K_x$  kleiner ist als die der Zweierassoziate  $K_{12}$  der Substanz B, d.h. die Eigenassoziate von B werden etwas stabiler sein als der Komplex zwischen B und DMA.

Durch die Komplexbildung werden Monomere aus der Lösung entfernt, die Eigenassoziation der Substanz B bleibt davon aber unberührt. Es gilt nämlich nach wie vor  $K_{12} = \frac{c_2^2}{c_1^2}$  mit den Konstanten  $K_{12}$ , wie sie in Kap. B.2.3.2 ermittelt wurden. Diese Konstanz von  $K_{12}$  ist nur dann erfüllt, wenn die durch Komplexbildung verbrauchten Monomeren in die Lösung nachgeliefert werden. Das kann aber nur dadurch geschehen, daß die Dimeren teilweise dissoziieren und ihre Konzentration dadurch abnimmt.

D Anhang:

Tabellen der Meßwerte;

Präparation der Proben.

Alle Konzentrationsangaben in Mol/l.

Tabelle D.1: Eichwerte Benzil/ $\text{CHCl}_3$ ,  $t=37^\circ\text{C}$

Gerät: Knauer

$\Delta R_B$ : gemessene Widerstandsdifferenz zwischen  
Lösungs- und Lösungsmitteltropfen.

Diese Eichwerte wurden den Cyclobarbitalmessungen zugrunde gelegt.

|              | Molarität            |                   | Benzil            |                   |
|--------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|              | $0,98 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-2}$ |
| $\Delta R_B$ | 11,0                 | 32,3              | 51,5              | 71,0              |
|              | 10,55                | 32,0              | 51,7              | 71,2              |
|              | 10,55                | 31,8              | 52,0              | 71,3              |
|              | 10,55                | 32,1              | 51,3              | 70,0              |
|              | 11,0                 | 32,4              |                   | 68,8              |

$$\Delta \bar{R} = 10,73 \quad \Delta \bar{R} = 32,12 \quad \Delta \bar{R} = 51,6 \quad \Delta \bar{R} = 70,5$$

Tabelle D.2: Gemessene Widerstandsdifferenz  $\Delta R$  zwischen  
reinem Lösungsmittel und Cyclobarbitallösungen.  
 $t = 37^\circ\text{C}$ :

|            | Molarität            |                   | Cyclobarbital        |                     |              |
|------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|--------------|
|            | $0,98 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $5,02 \cdot 10^{-2}$ | $7,6 \cdot 10^{-2}$ | $0,505^{-2}$ |
| $\Delta R$ | 8,9                  | 25,85             | 38,0                 | 50,0                | 10,4         |
|            | 9,25                 | 25,9              | 38,0                 | 50,8                | 10,6         |
|            | 8,8                  | 25,9              | 38,8                 | 51,0                | 10,1         |
|            | 9,4                  | 25,85             | 38,0                 | 50,9                | 10,4         |
|            | 9,05                 | 25,9              | 38,7                 |                     |              |
|            |                      |                   | 38,9                 |                     |              |

$$\Delta \bar{R} = 9,2 \quad \Delta \bar{R} = 25,87 \quad \Delta \bar{R} = 38,9 \quad \Delta \bar{R} = 50,62 \quad \Delta \bar{R} = 10,4$$

Tabelle D.3: Zusammenstellung der wichtigsten Parameter zur Auswertung der MG-Messungen an Cyclobarbitol/ $\text{CHCl}_3$ :

| $(\bar{c}) \cdot 10^{-2}$ | $\bar{\alpha}$ | $(c_1) \cdot 10^{-2}$ | $\alpha$ | $(c-c_1)c_1^2$ | $c \cdot 10^{-2}$ |
|---------------------------|----------------|-----------------------|----------|----------------|-------------------|
| 1                         | 0,91           | 0,91                  | 0,817    | 23             | 1,1               |
| 2                         | 0,835          | 1,67                  | 0,695    | 26,2           | 2,4               |
| 3                         | 0,771          | 2,31                  | 0,593    | 29,8           | 3,9               |
| 4                         | 0,718          | 2,87                  | 0,515    | 32,7           | 5,56              |
| 5                         | 0,672          | 3,36                  | 0,451    | 36,3           | 7,45              |

$c$  = Einwaage Cyclobarbitol,  $c_1$  Monomere,  $\bar{c} = \frac{c}{f}$  (Tab.1)

Tabelle D.4: Eichkurve Benzil/ $\text{CHCl}_3$  zur Auswertung 1-Methyl-barbital/ $\text{CHCl}_3$ .  
 $t=37^\circ\text{C}$ . Gerät: Mechrolab.

| Molarität    |             | Benzil (Mol/l) |             |             |            |             |             |
|--------------|-------------|----------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
|              | 2,22        | 6,02           | 10,7        | 4,42        | 6,98       | 10,27       | 13,50       |
| $\Delta R_B$ | 12,35       | 31,26          | 54,04       | 24,14       | 36,94      | 52,37       | 68,60       |
|              | 12,53       | 30,83          | 54,00       | 24,26       | 37,10      | 52,99       | 68,26       |
|              | 12,24       | 31,55          | 53,74       | 23,68       | 37,05      | 52,51       | 68,44       |
|              | 12,21       | 31,13          | 53,68       | 23,75       | 37,23      | 52,40       | 68,40       |
|              | 12,08       | 31,55          | 54,20       | 23,66       | 36,93      | 53,20       | 68,59       |
|              |             | 31,53          |             | 23,86       | 36,92      | 53,40       | 68,54       |
|              |             | 31,72          |             | 24,22       |            | 53,17       | 68,27       |
|              |             | 31,74          |             |             |            |             | 68,39       |
|              | 12,26       | 31,40          | 53,93       | 23,94       | 37,03      | 52,92       | 68,44       |
|              | $\pm 0,074$ | $\pm 0,083$    | $\pm 0,097$ | $\pm 0,102$ | $\pm 0,06$ | $\pm 0,167$ | $\pm 0,015$ |

$\Delta \bar{R}_B \longrightarrow$

Tabelle D.5: Gemessene Widerstandsdifferenz  $\Delta R$  zwischen reinem Lösungsmittel und 1-Methyl-barbital-Lösungen.  
t=37°C.

|            | Molarität            |                      |                      | 1-Methyl-barbital     |                       |                       |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|            | $2,76 \cdot 10^{-2}$ | $3,79 \cdot 10^{-2}$ | $7,55 \cdot 10^{-2}$ | $9,98 \cdot 10^{-2}$  | $8,25 \cdot 10^{-2}$  | $1,455 \cdot 10^{-2}$ |
| $\Delta R$ | 13,32                | 18,25                | 34,46                | 43,72                 | 36,87                 | 7,49                  |
|            | 13,15                | 18,14                | 34,37                | 43,91                 | 36,94                 | 7,44                  |
|            | 13,33                | 18,00                | 34,13                | 43,76                 | 36,79                 | 7,45                  |
|            | 13,34                | 18,07                | 33,92                | 43,87                 | 36,60                 | 7,44                  |
|            | 13,46                | 18,12                | 34,32                | 43,95                 | 36,46                 |                       |
|            | 13,54                | 18,65                | 34,81                | 43,80                 | 37,25                 |                       |
|            | 13,54                | 18,23                | 34,41                | 44,04                 | 36,77                 |                       |
|            | 13,63                | 18,20                | 34,52                |                       | 36,96                 |                       |
|            | 13,64                | 18,35                | 34,59                |                       | 37,50                 |                       |
|            |                      |                      |                      |                       | 37,45                 |                       |
|            |                      |                      |                      |                       | 37,40                 |                       |
|            |                      |                      |                      |                       | 37,23                 |                       |
|            |                      |                      |                      |                       | 37,35                 |                       |
|            | 13,44                | 18,20                | 34,39                | 43,86                 | 37,04                 | 7,45                  |
|            | $\pm 0,0173$         | $\pm 0,020$          | $\pm 0,086$          | $\pm 0,014$           | $\pm 0,013$           | -                     |
|            | $\pm 0,13\%$         | $\pm 0,11\%$         | $\pm 0,27\%$         | $\pm 0,32\%$          | $\pm 0,30\%$          | -                     |
| $\Delta R$ |                      |                      |                      |                       |                       |                       |
|            | $3,24 \cdot 10^{-2}$ | $5,75 \cdot 10^{-2}$ | $8,8 \cdot 10^{-2}$  | $12,47 \cdot 10^{-2}$ | $13,96 \cdot 10^{-2}$ | $14,5 \cdot 10^{-2}$  |
| $\Delta R$ | 16,04                | 26,71                | 37,75                | 53,46                 | 59,85                 | 60,07                 |
|            | 16,32                | 26,60                | 38,27                | 53,95                 | 59,71                 | 60,20                 |
|            | 16,50                | 26,55                | 38,29                | 53,84                 | 59,85                 | 59,72                 |
|            | 16,21                | 26,44                | 38,14                | 54,00                 | 59,70                 | 59,91                 |
|            | 16,21                | 26,21                | 38,03                | 54,25                 | 59,82                 | 59,95                 |
|            | 16,58                |                      |                      | 53,95                 | 59,51                 |                       |
|            | 16,52                |                      |                      | 54,36                 | 59,60                 |                       |
|            |                      |                      |                      | 54,00                 | 59,78                 |                       |
|            |                      |                      |                      | 54,18                 |                       |                       |
|            | 16,31                | 26,53                | 38,20                | 54,00                 | 59,73                 | 59,95                 |
|            | $\pm 0,076$          | $\pm 0,085$          | $\pm 0,099$          | $\pm 0,087$           | $\pm 0,014$           | $\pm 0,063$           |
|            | 0,46%                | 0,32%                | 0,26%                | 0,16%                 | 0,025%                | 0,105%                |

ΔR →

Tabelle D.6: Ermittlung der f-Werte: l-Methyl-barbital/CHCl<sub>3</sub>

$$f = \frac{c}{\bar{c}} = \bar{R}_B / \bar{R}$$

| C                     | $\Delta R_B$ | $\Delta \bar{R}$  | f                  | $\bar{c}$             |
|-----------------------|--------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| 2,76.10 <sup>-2</sup> | 14,3         | 13,44 $\pm$ 0,017 | 1,06 $\pm$ 0,0014  | 2,60.10 <sup>-2</sup> |
| 3,24 "                | 16,7         | 16,31 $\pm$ 0,076 | 1,022 $\pm$ 0,015  | 3,16 "                |
| 3,76 "                | 17,5         | 18,2 $\pm$ 0,02   | 1,07 $\pm$ 0,0012  | 3,57 "                |
| 5,75 "                | 25,5         | 26,53 $\pm$ 0,085 | 1,11 $\pm$ 0,0036  | 5,18 "                |
| 7,55 "                | 38,6         | 34,34 $\pm$ 0,086 | 1,125 $\pm$ 0,024  | 6,7 "                 |
| 8,25 "                | 42,1         | 37,04 $\pm$ 0,013 | 1,136 $\pm$ 0,0004 | 7,26 "                |
| 9,98 "                | 50,9         | 43,86 $\pm$ 0,014 | 1,16 $\pm$ 0,0003  | 8,61 "                |
| 12,47 "               | 63,2         | 54,00 $\pm$ 0,087 | 1,17 $\pm$ 0,0002  | 11,65 "               |
| 13,96 "               | 70,9         | 59,73 $\pm$ 0,014 | 1,186 $\pm$ 0,0003 | 11,75 "               |
| 14,5 "                | 73,4         | 59,95 $\pm$ 0,063 | 1,23 $\pm$ 0,0015  | 11,8 "                |

Tabelle D.7: Ermittlung von  $\bar{\alpha}$   
l-Methyl-barbital

| C                       | f     | $\bar{c}$               | $\frac{f-1}{f \cdot \bar{c}}$ |
|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------------|
| 2,76 . 10 <sup>-2</sup> | 1,06  | 2,60 . 10 <sup>-2</sup> | 2,18                          |
| 3,42 "                  | 1,022 | 3,16 "                  | 0,712                         |
| 3,79 "                  | 1,07  | 3,54 "                  | 1,85                          |
| 5,75 "                  | 1,11  | 15,08 "                 | 1,92                          |
| 7,55 "                  | 1,125 | 6,71 "                  | 1,65                          |
| 8,25 "                  | 1,136 | 7,26 "                  | 1,65                          |
| 9,98 "                  | 1,16  | 8,63 "                  | 1,60                          |
| 12,47 "                 | 1,17  | 10,65 "                 | 1,36                          |
| 13,96 "                 | 1,186 | 11,75 "                 | 1,33                          |
| 14,5 "                  | 1,23  | 11,8 "                  | 1,58                          |

Tabelle D.8: Erhaltene  $\bar{\alpha}$  - Werte

| $\bar{c}$ | f     | $\frac{f-1}{f \cdot \bar{c}}$ | $\bar{\alpha}$ |
|-----------|-------|-------------------------------|----------------|
| 2         | 1,05  | 2,38                          | 0,958          |
| 4         | 1,085 | 1,97                          | 0,918          |
| 6         | 1,12  | 1,78                          | 0,883          |
| 8         | 1,15  | 1,60                          | 0,855          |
| 10        | 1,18  | 1,45                          | 0,828          |
| 12        | 1,205 | 1,33                          | 0,805          |

Tabelle D.9: Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$   
1-Methyl-barbital

| $c \cdot 10^{-2}$ | $(\bar{c}) \cdot 10^{-2}$ | $\bar{\alpha}$ | $(c_1) \cdot 10^{-2}$ | $(c-c_1) \cdot 10^{-2}$ | $\frac{c-c_1}{c_1^2}$ |
|-------------------|---------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 2,1               | 2                         | 0,958          | 1,916                 | 0,19                    | 5,17                  |
| 4,340             | 4                         | 0,918          | 3,672                 | 0,67                    | 4,97                  |
| 6,72              | 6                         | 0,883          | 5,298                 | 1,43                    | 5,11                  |
| 9,20              | 8                         | 0,855          | 6,840                 | 2,36                    | 5,05                  |
| 11,8              | 10                        | 0,828          | 8,28                  | 3,52                    | 5,14                  |
| 14,45             | 12                        | 0,805          | 9,64                  | 4,80                    | 5,15                  |

Tabelle D.10: Meßergebnisse Cyclobarbitol/ $\text{OHCl}_3$

UR 1.Oberschwingung.  $\lambda_{\text{NH}} = 1,510 \mu$   
bei  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $45^\circ\text{C}$

| $c \cdot 10^{-2}$ | $(E/d)10^{-2}$ |            |            | $\frac{Cd}{E}$ |            |            |
|-------------------|----------------|------------|------------|----------------|------------|------------|
|                   | $25^\circ$     | $35^\circ$ | $45^\circ$ | $25^\circ$     | $35^\circ$ | $45^\circ$ |
| 0,776             | 1,02           | 1,08       | -          | 0,76           | 0,71       | -          |
| 0,955             | 1,21           | 1,25       | -          | 0,79           | 0,745      | -          |
| 1,01              | 1,30           | 1,30       | 1,36       | 0,78           | 0,76       | 0,717      |
| 1,95              | 2,24           | 2,37       | -          | 0,871          | 0,815      | -          |
| 2,97              | -              | 3,28       | 3,46       | -              | 0,895      | 0,840      |
| 4,02              | 4,12           | 4,36       | 4,56       | 0,976          | 0,913      | 0,86       |
| 4,1               | 4,12           | 4,25       | 4,59       | 6,995          | 0,055      | 0,873      |
| 5,19              | -              | 5,28       | 5,5        | -              | 0,972      | 0,92       |
| 5,43              | 5,3            | -          | 5,9        | 1,02           | -          | 0,90       |
| 5,87              | 5,5            | 5,7        | 6,00       | 1,068          | 1,03       | 0,955      |
| 6,68              | 6,0            | 6,38       | 6,6        | 1,11           | 1,03       | 0,99       |
| 7,0               | 6,34           | 6,58       | 6,90       | 1,10           | 1,05       | 0,99       |
| 7,05              | 6,32           | 6,5        | -          | 1,115          | 1,082      | -          |

$c$  Einwaage,  $\frac{E}{d}$  = spez. Extinktion

Tabelle D.11a: Monomere  $c_1$  von Cyclobarbitol, aus

$$c_1 = \frac{E}{d \cdot \epsilon} \text{ ermittelt}$$

| laufende Nummer | (c).10 <sup>-2</sup> | $\frac{c \cdot d}{E}$ |       |       |
|-----------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|
|                 |                      | 25°                   | 35°   | 45°   |
| 1               | 0,77                 | 0,76                  | 0,71  | -     |
| 2               | 0,95                 | 0,79                  | 0,745 | -     |
| 3               | 1,01                 | 0,78                  | 0,76  | 0,717 |
| 4               | 1,95                 | 0,871                 | 0,815 | -     |
| 5               | 2,96                 | 0,931                 | 0,89  | -     |
| 6               | 2,97                 | -                     | 0,895 | 0,840 |
| 7               | 4,02                 | 0,976                 | 0,913 | 0,86  |
| 8               | 4,1                  | 0,995                 | 0,955 | 0,873 |
| 9               | 5,19                 | -                     | 0,972 | 0,92  |
| 10              | 5,43                 | 1,02                  | -     | 0,90  |
| 11              | 5,87                 | 1,068                 | 1,03  | 0,955 |
| 12              | 6,68                 | 1,11                  | 1,03  | 0,99  |
| 13              | 7,0                  | 1,10                  | 1,05  | 0,99  |
| 14              | 7,05                 | 1,115                 | 1,082 | -     |

Tabelle D.11b:

| Laufende Nummer | $(E/d) \cdot 10^{-2}$ |      |      | $(c_1) \cdot 10^{-2}$ |       |      |
|-----------------|-----------------------|------|------|-----------------------|-------|------|
|                 | 25°                   | 35°  | 45°  | 25°                   | 35°   | 45°  |
| 1               | 1,02                  | 1,08 | -    | 0,667                 | 0,706 | -    |
| 2               | 1,21                  | 1,25 | -    | 0,79                  | 0,816 | -    |
| 3               | 1,30                  | 1,30 | 1,36 | 0,85                  | 0,85  | 0,89 |
| 4               | 2,24                  | 2,37 | -    | 1,46                  | 1,55  | -    |
| 5               | 3,18                  | 3,3  | -    | 2,08                  | 2,16  | -    |
| 6               | -                     | 3,28 | 3,46 | -                     | 2,14  | 2,26 |
| 7               | 4,12                  | 4,36 | 4,56 | 2,69                  | 2,85  | 2,98 |
| 8               | 4,12                  | 4,25 | 4,59 | 2,69                  | 2,78  | 3,00 |
| 9               | -                     | 5,28 | 5,5  | -                     | 3,46  | 3,59 |
| 10              | 5,3                   | -    | 5,9  | 3,46                  | -     | -    |
| 11              | 5,5                   | 5,7  | 6,00 | 3,60                  | 3,72  | 3,92 |
| 12              | 6,0                   | 6,38 | 6,6  | 3,92                  | 4,17  | 4,31 |
| 13              | 6,34                  | 6,50 | 6,90 | 4,15                  | 4,30  | 4,50 |
| 14              | 6,32                  | 6,50 | -    | 4,14                  | 4,25  | -    |

Tabelle D.12: Ermittlung von f (Cyclobarbital)

| laufende<br>Nummer | $(c) \cdot 10^{-2}$ |      |      | $\left(\frac{E}{d}\right) 10^{-2}$ |      | $\frac{c \cdot d}{E}$ |      |
|--------------------|---------------------|------|------|------------------------------------|------|-----------------------|------|
|                    | 25°                 | 35°  | 45°  | 25-45°                             | 25°  | 35°                   | 45°  |
| 1                  | 0,76                | 0,73 | 0,69 | 1                                  | 0,76 | 0,73                  | 0,69 |
| 2                  | 1,70                | 1,62 | 1,48 | 2                                  | 0,85 | 0,81                  | 0,74 |
| 3                  | 2,76                | 2,61 | 2,37 | 3                                  | 0,92 | 0,87                  | 0,79 |
| 4                  | 3,92                | 3,68 | 3,36 | 4                                  | 0,98 | 0,92                  | 0,84 |
| 5                  | 5,15                | 4,90 | 4,50 | 5                                  | 1,03 | 0,98                  | 0,90 |
| 6                  | 6,54                | 6,18 | 5,64 | 6                                  | 1,09 | 1,03                  | 0,94 |
| 7                  | 7,98                | 7,56 | 7,0  | 7                                  | 1,14 | 1,08                  | 1,0  |

| laufende<br>Nummer | f     |       |       | $(\bar{c}) \cdot 10^{-2}$ |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                    | 25°   | 35°   | 45°   | 25°                       | 35°   | 45°   |
| 1                  | 1,075 | 1,06  | 1,041 | 0,706                     | 0,69  | 0,663 |
| 2                  | 1,122 | 1,106 | 1,075 | 1,51                      | 1,465 | 1,29  |
| 3                  | 1,15  | 1,131 | 1,105 | 2,40                      | 2,31  | 2,14  |
| 4                  | 1,17  | 1,150 | 1,155 | 3,35                      | 3,20  | 2,96  |
| 5                  | 1,181 | 1,18  | 1,18  | 4,36                      | 4,15  | 3,81  |
| 6                  | 1,205 | 1,20  | 1,19  | 5,43                      | 5,15  | 4,74  |
| 7                  | 1,221 | 1,218 | 1,23  | 6,53                      | 6,20  | 5,70  |

Tabelle D.13: Zusammenstellung der wichtigsten Parameter  
(Cyclobarbital)

| <u>t = 25°C</u>   |       |                         |                     |                               |                |
|-------------------|-------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------|
| $c \cdot 10^{-2}$ | f     | $\bar{c} \cdot 10^{-2}$ | $c_1 \cdot 10^{-2}$ | $\frac{f-1}{f \cdot \bar{c}}$ | $\bar{\alpha}$ |
| 0,76              | 1,075 | 0,706                   | 0,654               | 9,9                           | 0,926          |
| 1,70              | 1,122 | 1,51                    | 1,308               | 7,2                           | 0,865          |
| 2,76              | 1,15  | 2,40                    | 1,96                | 5,44                          | 0,816          |
| 3,92              | 1,17  | 3,35                    | 2,61                | 4,34                          | 0,780          |
| 5,15              | 1,181 | 4,36                    | 3,26                | 3,52                          | 0,748          |
| 6,54              | 1,205 | 5,43                    | 3,90                | 3,14                          | 0,720          |
| 7,98              | 1,221 | 6,53                    | 4,56                | 2,77                          | 0,700          |

| <u>t = 35°C</u> |       |       |       |      |       |
|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0,73            | 1,06  | 0,69  | 0,648 | 8,21 | 0,94  |
| 1,62            | 1,106 | 1,465 | 1,30  | 6,55 | 0,89  |
| 2,61            | 1,131 | 2,31  | 1,965 | 5,01 | 0,847 |
| 3,68            | 1,15  | 3,20  | 2,60  | 4,07 | 0,814 |
| 4,90            | 1,18  | 4,15  | 3,26  | 3,68 | 0,786 |
| 6,18            | 1,20  | 5,15  | 3,90  | 3,24 | 0,757 |
| 7,56            | 1,218 | 6,20  | 4,48  | 2,89 | 0,722 |

| <u>t = 45°C</u> |       |       |       |      |       |
|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0,69            | 1,040 | 0,663 | 0,635 | 5,95 | 0,957 |
| 1,48            | 1,075 | 1,29  | 1,182 | 5,4  | 0,926 |
| 2,37            | 1,105 | 2,14  | 1,915 | 4,44 | 0,89  |
| 3,36            | 1,35  | 2,96  | 2,55  | 4,02 | 0,86  |
| 4,50            | 1,18  | 3,81  | -     | 4,00 | -     |
| 5,64            | 1,19  | 4,74  | 3,82  | 3,36 | 0,805 |
| 7,0             | 1,23  | 5,70  | 4,45  | 3,28 | 0,78  |

Tabelle D.14: Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten  
(Cyclobarbital)

t = 25°C

| $(c_1) \cdot 10^{-2}$ | $(c) \cdot 10^{-2}$ | $(c-c_1) \cdot 10^{-2}$ | $\frac{c-c_1}{c_1^2}$ |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,654                 | 0,76                | 0,106                   | 24,8                  |
| 1,308                 | 1,70                | 0,40                    | 23,6                  |
| 1,96                  | 2,76                | 0,80                    | 20,6                  |
| 2,61                  | 3,92                | 1,31                    | 19,2                  |
| 3,26                  | 5,15                | 1,89                    | 17,8                  |
| 3,90                  | 6,54                | 2,64                    | 17,3                  |
| 4,56                  | 7,98                | 3,42                    | 16,5                  |

t = 35°C

|       |      |       |      |
|-------|------|-------|------|
| 0,648 | 0,73 | 0,082 | 19,5 |
| 1,30  | 1,62 | 0,32  | 18,9 |
| 1,955 | 2,61 | 0,66  | 17,3 |
| 2,60  | 3,68 | 1,08  | 16,0 |
| 3,26  | 4,90 | 1,64  | 15,4 |
| 3,90  | 6,18 | 2,28  | 15,0 |
| 4,48  | 7,56 | 3,08  | 15,3 |

t = 45°C

|      |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|
| 0,69 | 0,635 | 0,055 | 13,65 |
| 1,48 | 1,18  | 0,30  | 21,6  |
| 2,37 | 1,90  | 0,47  | 13,0  |
| 3,36 | 2,55  | 0,81  | 12,5  |
| 5,64 | 3,82  | 1,82  | 12,5  |
| 7,0  | 4,45  | 2,55  | 12,8  |

Tabelle D.15: 1-Methyl-barbital:

UR 1.Oberschwingung.  $\lambda_{NH} = 1,510 \mu$

| C                     | $\left(\frac{E}{d}\right) \times 10^2$ |       |      | $\frac{c \cdot d}{E}$ |      |      |
|-----------------------|----------------------------------------|-------|------|-----------------------|------|------|
|                       | 25°                                    | 35°   | 45°  | 25°                   | 35°  | 45°  |
| 1,23.10 <sup>-2</sup> | 0,81                                   | 0,845 | 0,87 | 1,52                  | 1,44 | 1,38 |
| 2,15 "                | 1,36                                   | 1,39  | 1,42 | 1,58                  | 1,53 | 1,47 |
| 4,73 "                | 2,69                                   | 2,84  | 3,11 | 1,76                  | 1,66 | 1,52 |
| 6,8 "                 | 3,64                                   | 4,00  | 4,06 | 1,87                  | 1,68 | 1,62 |
| 7 "                   | 3,74                                   | 3,87  | -    | 1,87                  | 1,79 | -    |
| 7,80 "                | -                                      | 4,24  | 4,52 | -                     | 1,84 | 1,68 |
| 7,83 "                | -                                      | -     | 4,56 | -                     | -    | 1,67 |
| 8,81 "                | 4,52                                   | -     | -    | 1,95                  | -    | -    |
| 9,02 "                | 4,40                                   | 4,76  | 5,06 | 2,01                  | 1,87 | 1,74 |
| 9,05 "                | 4,60                                   | -     | -    | 1,97                  | -    | -    |
| 9,2 "                 | -                                      | 4,89  | 5,15 | -                     | 1,86 | 1,73 |
| 9,52 "                | -                                      | 5,04  | 5,24 | -                     | 1,87 | 1,77 |
| 0,130 "               | 6,13                                   | -     | -    | 2,12                  | -    | -    |
| 0,135                 | -                                      | 6,52  | -    | -                     | 2,04 | -    |
| 0,147                 | 6,65                                   | 7,03  | 7,28 | 2,21                  | 2,06 | 1,96 |
| 0,150                 | 6,7                                    | -     | -    | 2,22                  | -    | -    |
| 0,151                 | 6,8                                    | 7,15  | 7,45 | 2,22                  | 2,09 | 1,98 |
| 0,184                 | 7,85                                   | 8,45  | -    | 2,35                  | 2,16 | -    |
| 0,19                  | -                                      | -     | 9,04 | -                     | -    | 2,01 |
| 0,240                 | 9,5                                    | 9,9   | 10,9 | 2,54                  | 2,40 | 2,14 |
| 0,314                 | 11,35                                  | 12,2  | -    | 2,75                  | 2,54 | -    |

Tabelle D.16: Lösungsvermittelnde Wirkung von  
Dimethylacetamid auf Barbital

20 ml einer Lösung von Barbital/DMA/ $\text{CHCl}_3$  wurden mit 0,1n meth.-KOH gegen das Indikatorgemisch Phenolphthalein/ $\beta$ -Naphthophthalein titriert, um den Gehalt an Barbital bei Zusatz von DMA zu ermitteln:

| zugesezte Menge<br>Amid (Mol/l) | Verbrauch ml<br>n/10 KOH | Barbital<br>(Mol/l) |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0,0                             | 16,4                     | $6,7 \cdot 10^{-2}$ |
| $2,04 \cdot 10^{-2}$            | 16,8                     | 6,84 "              |
| 3,97 "                          | 17,9                     | 7,30 "              |
| 6,6 "                           | 18,8                     | 7,67 "              |
| 9,8 "                           | 20,1                     | 8,20 "              |
| 12,0 "                          | 21,4                     | 8,74 "              |
| 13,9 "                          | 22,0                     | 9,0 "               |
| 23,4 "                          | 26,0                     | 10,57 "             |

Der Faktor der Lauge war 0,816;

Tabelle D.17: Wichtige Parameter aus UR-Messungen erhalten  
(1-Methyl-barbital)

t = 25°C

| E/d | $c_1 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{c} \cdot 10^{-2}$ | $\bar{\alpha}$ | $c \cdot 10^{-2}$ | $\alpha$ |
|-----|---------------------|-------------------------|----------------|-------------------|----------|
| 1   | 1,43                | 1,49                    | 0,96           | 1,54              | 0,93     |
| 2   | 2,87                | 3,07                    | 0,932          | 3,32              | 0,863    |
| 3   | 4,29                | 4,80                    | 0,895          | 5,34              | 0,804    |
| 5   | 7,15                | 8,58                    | 0,834          | 10,05             | 0,711    |
| 7   | 11,0                | 12,85                   | 0,780          | 15,68             | 0,639    |
| 9   | 12,85               | 17,5                    | 0,735          | 22,23             | 0,577    |
| 11  | 15,7                | 22,6                    | 0,695          | 23,7              | 0,53     |
| 12  | 17,15               | 25,4                    | 0,675          | 33,7              | 0,51     |

t = 35°C

|    |       |       |       |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2  | 2,82  | 2,99  | 0,944 | 9,18  | 0,887 |
| 4  | 5,64  | 6,35  | 0,888 | 7,12  | 0,793 |
| 6  | 8,45  | 10,18 | 0,82  | 11,82 | 0,714 |
| 8  | 11,26 | 14,2  | 0,794 | 17,36 | 0,65  |
| 10 | 14,1  | 18,70 | 0,755 | 23,6  | 0,598 |
| 12 | 16,9  | 23,5  | 0,720 | 30,6  | 0,552 |

t = 45°C

|    |      |      |       |       |       |
|----|------|------|-------|-------|-------|
| 2  | 2,72 | 2,86 | 0,952 | 3,02  | 0,90  |
| 4  | 5,45 | 6,02 | 0,905 | 6,68  | 0,815 |
| 6  | 8,17 | 9,5  | 0,86  | 10,92 | 0,748 |
| 8  | 10,9 | 13,3 | 0,82  | 15,8  | 0,632 |
| 10 | 13,6 | 17,4 | 0,782 | 21,3  | 0,64  |
| 12 | 16,3 | 21,8 | 0,747 | 27,5  | 0,593 |

## Herstellung und Reinigung der Substanzen:

### Substanz A, Cyclobarbitol:

Cyclobarbitol wurde aus seinem Ca-Salz (Merck, Bayer) mit HCl in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen, Smp.  $171^{\circ}\text{C}$ .

### Substanz B, 1-Methyl-barbital:

In eine Lösung von 7g Na in 70g Äthanol wird unter ständigem Rühren und Kochen unter Rückfluß ein Gemisch von 70g Diäthylmalonsäurediäthylester und 25g Methylharnstoff, in etwas Äthanol gelöst, eintropfen lassen. Das Gemisch wird über Nacht gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Eiswasser aufgenommen und mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Die Säure wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Weiße Nadeln, Smp.  $154^{\circ}\text{C}$ .

### Reinigung des Chloroforms:

Chloroform wurde zur Entfernung des Stabilisierungsalkohols mit verd.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung behandelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und anschließend über eine Säule gegeben, die mit basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.1 (Woelm) beschickt war (49). Gaschromatographisch waren nur noch Spuren von Äthanol nachzuweisen.

Dimethylacetamid (puriss.) (Fluka AG, Buchs) wurde vor der Verwendung stets frisch destilliert. Sdp.  $163\text{--}165^{\circ}\text{C}$ .

Diäthylbarbitursäure DAB6 (Barbital), (Merck) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

### Zusammenfassung:

Auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes (MWG) wurden die Eigenassoziation der Barbitursäuren 5-Äthyl-5-( $\Delta^1$ -cyclohexenyl)-barbitursäure (Cyclobarbital A) und 1-Methyl-5,5-Diäthylbarbitursäure (B) im binären Gemisch mit Chloroform, sowie die Komplexbildung zwischen (B) und Dimethylacetamid (DMA) im ternären System mit Chloroform quantitativ untersucht.

Die Bildung von Eigenassoziaten der beiden Substanzen konnte durch die Abhängigkeit des Molekulargewichtes (MG) von der Konzentration bei 37°C, aus der Extinktionsänderung mit steigender Konzentration der N-H Valenzschwingungsbande im ultraroten Grund- und im 1.Oberschwingungsgebiet bei 25, 35 und 45°C, und durch die Assoziationsverschiebung des N-H Protonensignals im Kernresonanzspektrum (NMR) bei 35°C nachgewiesen werden.

Die beiden spektroskopischen Untersuchungsmethoden beweisen, daß die Eigenassoziation von A und B und die Komplexbildung zwischen B und DMA auf die Ausbildung von N-H...O=C Wasserstoffbrücken (intermolekulare H-Brücken) zurückzuführen ist.

Im untersuchten Konzentrationsbereich 0,005-0,07 Mol/l ergaben die MG-Bestimmungen der Substanz A einen Assoziationsverlauf, der mit einem System gekoppelter Assoziationsgleichgewichte zwischen Monomeren, Dimeren, Trimeren und Tetrameren durch nur eine Gleichgewichtskonstante  $K_{n(n+1)}$  beschrieben werden kann. Diese Konstante, die wegen der Energiegleichheit aller Anlagerungsschritte vom Assoziationsgrad n unabhängig ist, wurde ermittelt zu:

$$K_{12}=K_{23}=K_{34}=K_{n(n+1)}=K=10 \text{ lMol}^{-1}.$$

Höhere Konzentrationen als 0,07 molar konnten wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz in Chloroform nicht untersucht werden.

Substanz B zeigt ein anderes Assoziationsverhalten. Die Ergebnisse der MG-Bestimmungen im Konzentrationsbereich 0,02-0,14 Mol/l lassen sich mit Hilfe eines alleinigen Gleichgewichtes zwischen Monomeren und Dimeren durch die Gleichge-

wichtskonstante  $(K_{12})_{37} = 2,55 \text{ lMol}^{-1}$  interpretieren.

Die Ausbildung von H-Brücken kann im ultraroten Spektralgebiet verfolgt werden, wo mit steigender Konzentration der Lösungen die Extinktion der N-H Valenzschwingungsbande abnimmt und gleichzeitig neue Assoziatbanden bei größeren Wellenlängen auftreten. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Extinktion der N-H Valenzschwingungsbande proportional der Konzentration der nicht assoziiert vorliegenden Teilchen, so daß sich diese relativ einfach ermitteln läßt. In Übereinstimmung mit den MG-Messungen finden wir auch hier bei der Substanz B nur ein Monomer-Dimer Gleichgewicht im Konzentrationsbereich 0,01-0,3 Mol/l. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $(K_{12})_T$  läßt sich die Brückenbindungsenthalpie zu  $\Delta H = - 3,5 \text{ kcal/Mol}$  ermitteln. Aus dem Betrag dieser Enthalpie wurde geschlossen, daß die Zweierassoziate zyklisch sind, mit zwei N-H...O=C Brücken zwischen zwei Molekülen (vgl. Diskussion B.4).

Schwieriger gestaltete sich die Interpretation der Meßergebnisse von Substanz A. Aus dem Vergleich mit den MG-Daten muß der Schluß gezogen werden, daß freie N-H Endgruppen in den Assoziaten einen Beitrag zur Absorption der Monomeren leisten. Damit ist die Extinktion der "freien" N-H Valenzschwingungsbande nicht mehr proportional der unassoziiert vorliegenden Teilchen.

Es ergibt sich aber trotzdem Übereinstimmung in den Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  mit den MG-Messungen. In der Diskussion wird versucht, dafür eine Erklärung zu geben.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten des Monomer-Dimer Gleichgewichts gestattet auch hier wieder die Brückenbindungsenthalpie zu berechnen. Sie ergibt sich zu:

$\Delta H = - 5,7 \text{ kcal/Mol}$  und ist im Vergleich zu N-H...O/C Brücken anderer Systeme recht hoch. In der Diskussion wird darauf näher eingegangen und auch auf die mögliche Struktur der Assoziante dieser Substanz A.

Die NMR-Messungen an der Substanz B wurden im Konzentrationsbereich 0,02-0,9 Mol/l durchgeführt. Der experimentell bestimm-

te Verlauf der chemischen Verschiebung des N-H Protonensignals mit der Konzentration läßt sich nur so interpretieren, daß bei hohen Konzentrationen das alleinige Monomer-Dimer Gleichgewicht nicht mehr gültig ist. Es müssen höhere Assoziate als Dimere auftreten. Nimmt man eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung des Protonensignals im NMR und der Assoziationsverschiebung der N-H Valenzschwingungsbande im UR an, so kann im Gebiet kleiner Konzentrationen wieder die Dimerisierungskonstante  $K_{12}$  berechnet werden. Wir erhalten mit  $(K_{12})_{37^\circ} = 2,43 \text{ lMol}^{-1}$  gute Übereinstimmung zu der aus MG- und UR-Daten ermittelten Gleichgewichtskonstanten.

Bei Substanz A ergibt sich aus der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Konzentration ein Minimum bei ungefähr  $0,05 \text{ Mol/l}$ . Ordnet man dieses Minimum der chemischen Verschiebung  $\delta_D$  der Dimeren zu (vgl. Kapitel B.3.3.1 und Diskussion), dann kann aus dem Gebiet großer Verdünnung wieder die Konstante  $(K_{12})_{37^\circ}$  berechnet werden. Sie ergibt sich zu:  $(K_{12})_{37^\circ} = 10,2 \text{ lMol}^{-1}$ . Die Übereinstimmung mit der nach den beiden anderen Methoden bestimmten ist befriedigend.

Schwache Komplexbildung über H-Brücken zwischen den Substanzen B und DMA in Chloroform ergibt sich aus den NMR- und UR-Spektren. Die bei drei verschiedenen Temperaturen aus UR-Messungen ermittelten Gleichgewichtskonstanten  $K_x$  lassen den Schluß zu, daß die Eigenassoziate von B etwas stabiler sind als der 1:1 Komplex. Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $K_x$  wird die Bindungsenthalpie einer N-H...O=C Brücke zu  $\Delta H = -1,35 \text{ kcal/Mol}$  bestimmt.

Die geringe Verschiebung des  $\text{CHCl}_3$  Protonensignals nach tieferem Feld bei Anwesenheit von DMA beruht auf der schwachen Wechselwirkung zwischen  $\text{CHCl}_3$  und DMA wahrscheinlich über C-H...O=C Brücken.

Literaturverzeichnis:

- 1) BERTINOTTI, F. Ann.chim.(Rome) 49,825 (1958)  
BONAMICO, M. C.A.53,21973e (1959)  
BRATBANTI, M.  
COPPOLA, F.  
GIACOMELLO, G.
- 2) PIMENTEL, G.C. The Hydrogen Bond  
McCLELLAN, A.L. W.H.Freeman Comp., San Francisco  
1960
- 3) ELWORTHY, P.H. Solubilization by Surface-Active  
FLORENCE, A.T. Agents,  
MACFARLANE, C.B. Chapman and Hall LTD, London 1968
- 4) MUNZEL, K. Galenisches Praktikum,  
BÜCHI, J. Wissenschaftliche Verlagsgesell-  
SCHULTZ, O.-E. schaft mbH, Stuttgart, 1959
- 5) HILL, A.V. Proc.Roy.Soc.(London) A127,9 (1930)
- 6) KREUZER, J. Z.physik.Chem.B53,213 (1943)
- 7) KEMPTER, H. Z.physik.Chem.B46,229 (1940)  
MECKE, R.
- 8) PFEIFFER, P. Ber.dt.chem.Ges.47,1580 (1914)
- 9) LATIMER, W.M. J.Am.Chem.Soc.42,1430 (1920)  
RODEBUSH, W.H.
- 10) STAAB, H.A. Einführung in die theoretische  
organische Chemie  
Verlag Chemie 1959, Weinheim/Bergstr.
- 11) BELLAMY, L.J. Ultrarot-Spektrum und chemische  
Konstitution, Verlag von Dr.D.  
Steinkopff, Darmstadt 1955
- 12) RAMSEY, D.A. J.Am.Chem.Soc.74,72 (1952)
- 13) HOFFMANN, E.G. Z.physik.Chem.B53?,214 (1943)
- 14) MECKE, R. Z.Elektrochem.52,107 (1948)
- 15) ARNOLD, J.T. J.Chem.Phys.19,1608 (1951)  
PACKARD, M.E.

- 16) LIDDEL, U. J.Chem.Phys.19,1608 (1951)  
RAMSEY, N.F.
- 17) OGG, R.A. J.Chem.Phys.22,560 (1954)
- 18) RAMSEY, N.F. Phys.Rev.78,699 (1950)
- 19) SUHR, H. Anwendungen der kernmagnetischen  
Resonanz in der organischen Chemie,  
Organische Chemie in Einzeldar-  
stellungen Band 8,  
Springer Verlag Berlin, Heidelberg,  
New York 1965
- 20) GUTOWSKI, H.S. J.Chem.Phys.21,1688 (1953)  
SAIKA, A.
- 21) KERNSTEIN, H.J. High Resolution Nuclear Magnetic  
POPLE, J.A. Resonance  
SCHNEIDER, W.G. McGraw-Hill, 1959, New York
- 22) HUGGINS, C.M. J.Phys.Chem.60,1311 (1956)  
PIMENTEL, G.C.  
SHOOLERY, J.N.
- 23) BADGER, R.F. J.Chem.Phys.8,288 (1940)
- 24) LIPPINCOTT, E.R. J.Chem.Phys.23,1099 (1955)  
SCHROEDER, R.
- 25) BECKER, E.D. J.Mol.Spectroscopy 2,1 (1958)  
LIDDEL, U.  
SHOOLERY, J.N.
- 26) STROHBUSCH, F. Ber.Bunsenges.physik.Chem.71,567  
ZIMMERMANN, H. (1967)
- 27) BADGER, R.M. J.Chem.Phys.5,839 (1937)  
BAUER, S.H.
- 28) SOUNDARARAJAN, S. Trans.Farad.Soc.54,1147 (1958)
- 29) EIGEN, M. Chem.Ber.98,1623 (1965)  
ILGENFRITZ, G.  
KRUSE, W.
- 30) HUISGEN, R. Chem.Ber.89,2616 (1956)  
WALZ, H.

- 31) LENNARD-JONES, J.E.  
POPLE, J.A. Proc.Roy.Soc.(London), A205,155  
(1951)
- 32) SCHNEIDER, W.G. J.Chem.Phys.23,26 (1955)
- 33) JONES, M.M.  
GILKERSEN, W.R.  
GALLUP, G.A. J.Chem.Phys.20,1049 (1952)
- 34) POPLÉ, J.A. Proc.Roy.Soc.(London) A205,163  
(1951)
- 35) LUCK, W. Naturwissenschaften 65,355 (1961)
- 36) LUCK, W. Z.Elektrochem.65,355 (1961)
- 37) GEISELER, G.  
FRUWERT, S. Z.physik.Chem.26,111 (1960)
- 38) CALIFANO, S.  
LÜTTKE, W. Z.physik.Chem.5,240 (1955)
- 39) FRANCK, E.U.  
MEYER, F. Z.Elektrochem.63,571 (1959)
- 40) BRIEGLEB, G.  
STROHMEIER, W. Z.Elektrochem.57,662 (1953)
- 41) LORD, R.C.  
PORRO, Th.J. Z.Elektrochem.64,672 (1960)
- 42) KLEMPERER, W.  
CRONYN, M.W.  
MAKI, A.H.  
PIMENTEL, G.C. J.Am.Chem.Soc.76,5846 (1954)
- 43) PHILLIPS, W.D. J.Chem.Phys.23,1363 (1955)
- 44) COREY, R.B.  
DONOHUE, J. J.Am.Chem.Soc.72,2899 (1950)
- 45) FRAENKEL, G.  
NIEMANN, C. Proc.natl.Acad.Sci.(USA) 44,688  
(1958)
- 46) FUSON, N.  
PINEAU, P.  
JOSIEN, M.-L. J.chim.phys.(Paris) 55,454 (1958)

- 47) HUGGINS, C.M. J.Chem.Phys.23,1244 (1955)  
PIMENTEL, G.C.  
SHOOLERY, J.N.
- 48) KORINEK, G.J. Can.J.of Chem.35,1157 (1957)  
SCHNEIDER, W.G.
- 49) WOHLLEBEN, G. Angew.Chem.68,752 (1956)

## Lebenslauf

Am 6. Januar 1940 wurde ich als zweites von 4 Kindern des Dipl.-Ing. Karl Beer und seiner Ehefrau Marie, geborene Frankenreiter, in Pforzheim geboren. Meine Schulzeit verbrachte ich in Freudenstein, Stuttgart und Memmingen; im Juni 1959 bestand ich an der Oberrealschule Memmingen die Reifeprüfung.

Mein Chemiestudium begann ich im Wintersemester 59/60 an der Universität Erlangen. Nach der Diplom-Chemiker-Vorprüfung im Wintersemester 1962 wechselte ich an die Freie Universität Berlin, wo ich im Sommersemester 1964 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Im Zeitraum von August 1964 bis Januar 1966 fertigte ich am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, bei Herrn Prof. Dr. K.E. Zimen meine Diplomarbeit an. Am 17.1.1966 wurde mir der akademische Grad eines Diplom-Chemikers zuerkannt.

Seit 1.2.1966 bin ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin beschäftigt.





